Année 1962 N° d'ordre : 283

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

ANTOINE GIRANTET
Ingénieur - Chimiste E.S.C.I.L.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TETRAHYDROFURFURAL
ET DES ALCOYL-5 TETRAHYDROFURYLCARBINOLS

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 24 Février 1962
devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE,	Président
R. GRANDMONTAGNE	
J. DREUX	Membres du Jury
R. PAUL (Membre invité)	

Année 1962

N° d'ordre : 283

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

ANTOINE GIRANTET

Ingénieur · Chimiste E.S.C.I.L.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TETRAHYDROFURFURAL
ET DES ALCOYL-5 TETRAHYDROFURYLCARBINOLS

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 24 Février 1962
devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE, Président
R. GRANDMONTAGNE
J. DREUX Membres du Jury
R. PAUL (Membre invité)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen.

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique Générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral
	COURTY	Chimie-physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique Rationnelle et Appliquée
	PARIS	Chimie Minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie Organique
	FLANDRIN	Géologie Appliquée
	JANIN	Physique Générale
	BERNARD	Physique Industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie Expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie Biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique Appliquée
	JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
	SARAZIN	Physique Nucléaire
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique

Professeurs sans Chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	DREUX	Chimie Organique
	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M. P. C.
	PACHECO	Chimie Biologique
	PAVANS de CECCATY	Zoologie
	PHILBERT	Physique Nucléaire.

Maîtres de Conférences.

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie végétale S. P. C. N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	COHEN-ADAD	Chimie
	PERNET	Mathématiques.

Maîtres de Conférences Adjoints.

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Mathématiques.

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A MONSIEUR J. COLONGE

DIRECTEUR

DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550012_0012

A MES PARENTS.

A MA FEMME.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DU TETRAHYDROFURFURAL

Le présent travail a été effectué de 1958 à 1961 au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé nos recherches.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur R. PAUL et à Messieurs les Professeurs R. GRANDMONTAGNE et J. DREUX pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC et tout particulièrement à son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur R. PAUL, pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail, ainsi qu'à Monsieur A. FOURNET, directeur du Centre de Recherches de St-Fons, pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté à notre égard.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

Nous remercions également le personnel du Laboratoire de Microanalyse C. N. R. S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et particulièrement Monsieur et Madame Semet pour leur collaboration amicale et dévouée, ainsi que Monsieur Roche qui s'est chargé de la chromatographie de nos produits.

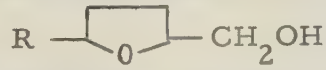
Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude de quelques propriétés chimiques du tétrahydrofurfural.

Après en avoir repris la préparation à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique, nous avons examiné sa condensation avec les composés organomagnésiens mixtes, puis ses réactions d'aldolisation.

Nous l'avons enfin employé à la préparation de diols et triols aliphatiques.

Dans la seconde partie, nous avons étendu à quelques alcools primaires du type  la réaction de déshydratation catalytique avec agrandissement de cycle de l'alcool tétrahydrofurfurylique découvert par R. PAUL ; le développement de cette partie comprend les chapitres suivants :

- Préparation des alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols
- Déshydratation catalytique de ces alcools
- Etude des dihydropyrannes et δ-hydroxyaldéhydes correspondants.

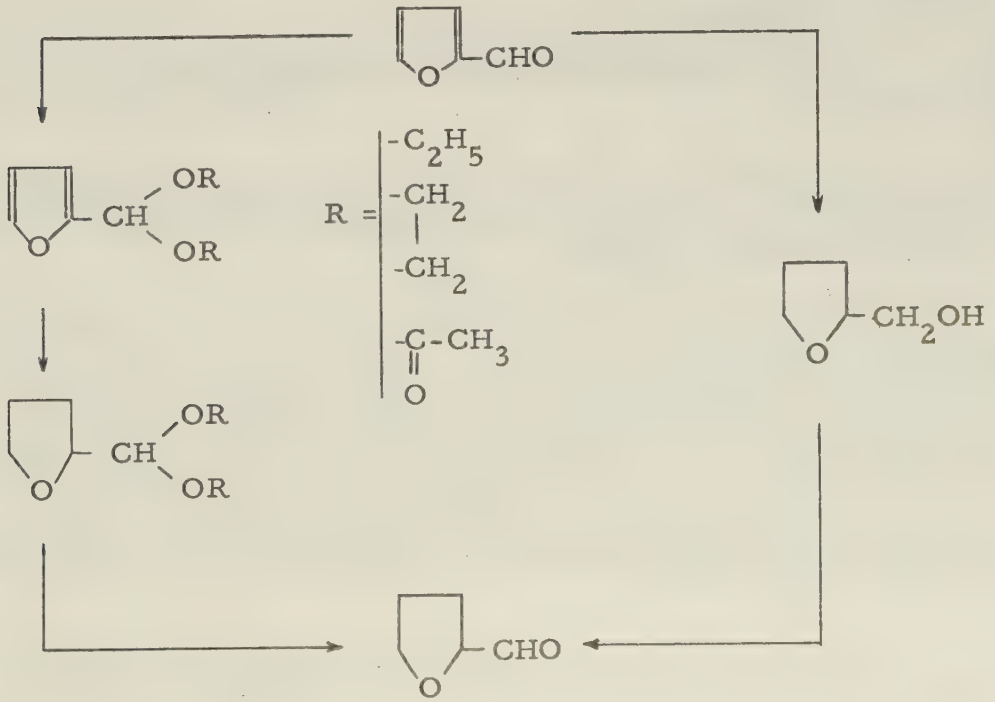
CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DU TETRAHYDROFURFURAL.

A - BIBLIOGRAPHIE

La difficulté d'obtention du tétrahydrofurfural constitue l'obstacle majeur à l'étude de ses propriétés. Nous avons résumé dans le Tableau I les deux voies généralement utilisées pour le préparer à partir du furfural.

Tableau I



La première méthode consiste à protéger la fonction aldéhyde du furfural avant d'hydrogéner le noyau furannique. Le blocage est effectué par la formation d'un acétal ou d'un diacétate.

ADKINS, SEMB et BOLANDER (2) obtiennent l'acétal diéthylique par réaction du furfural avec l'éthanol en milieu acide. L'hydrogénation catalytique sur nickel fournit à COVERT, CONNOR et ADKINS (3) l'acétal diéthylique du tétrahydrofurfural. MINNE et ADKINS (4) l'hydrolysent en milieu acide et obtiennent le tétrahydrofurfural avec un rendement global de 4 à 8 %.

HINZ, MEYER et SCHÜCKING (5) préparent de même l'acétal cyclique du glycol. Après hydrogénation sur nickel de Raney, l'hydrolyse leur fournit l'aldéhyde saturé avec un rendement à peine supérieur, 6 à 8 %.

Le diacétate du furfural a été couramment préparé (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), SCHEIBLER, SOTSCHECK et FRIESE (6) l'hydrogènent en diacétate du tétrahydrofurfural. Après hydrolyse, le rendement global est de 25 %. BURDICK et ADKINS (9) hydrolysant le diacétate saturé suivant la méthode de SCHEIBLER et ses collaborateurs, obtiennent le tétrahydrofurfural avec un rendement de 11 %.

Ces deux méthodes fournissent de mauvais rendements, car l'hydrogénation catalytique du noyau furannique entraîne des réactions secondaires (3), (9) ; en outre, le troisième stade est délicat : le tétrahydrofurfural est très soluble dans l'eau et se résinifie facilement.

La seconde méthode utilise l'oxydation ménagée de l'alcool tétrahydrofurfurylique.

Le passage du furfural à l'alcool tétrahydrofurfurylique est pratiquement quantitatif (1) ; par contre, l'oxydation ultérieure par les procédés usuels ne donne pas de bons résultats.

HINZ, MEYER et SCHÜCKING (5) utilisant le mélange sulfo-chromique n'obtiennent qu'un rendement de 9 %. La déshydrogénation sur cuivre est également inefficace. PAILLARD et SZASZ (12) ont passé en revue : la déshydrogénation catalytique, l'oxydation catalytique par l'air, l'oxydation par l'oxyde de sélénium, le tétroxyde d'azote, l'ozone. Ils ont aussi essayé l'oxydation électrolytique, l'action du nitrate de plomb sur le chlorure de tétrahydrofurfuryle et la saponification du chlorure de tétrahydrofurfurylidène. Aucune de ces méthodes n'a fourni de résultats satisfaisants.

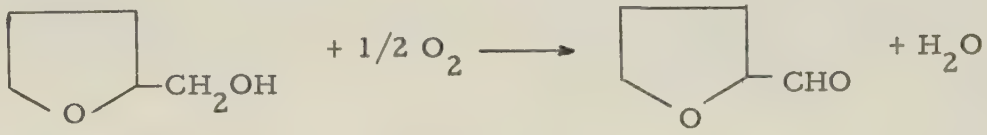
WILSON (15) a par contre caractérisé des traces de tétrahydrofurfural par déshydrogénation de l'alcool sur cuivre et chrome.

Enfin, BREMNER, COATS et ROBERTSON (13) obtiennent des rendements de l'ordre de 40 à 50 % en faisant passer un mélange d'air, de vapeur d'eau et d'alcool tétrahydrofurfurylique sur une toile d'argent à 500°. Le même procédé a été repris récemment par KAMENSKŬ et UNGUREAN (14) avec un rendement maximal de 50 %.

B - PARTIE THEORIQUE.

Nous avons repris la méthode de BREMNER, COATS et ROBERTSON (13) en remplaçant la toile d'argent par de l'amiante argentée. Des essais systématiques entrepris en vue d'étudier l'influence des conditions opératoires sur le rendement ne nous ont pas donné de résultats cohérents car la nature du catalyseur s'oppose à toute reproductibilité. Nous avons cependant constaté que le rendement ne variait pas de façon sensible en remplaçant le mélange eau-alcool par l'alcool tétrahydrofurfurylique pur.

L'examen du bilan fait apparaître une production d'eau supérieure à celle prévue par la réaction normale d'oxydation :



La présence de fortes quantités de gaz carbonique dans les gaz issus de l'opération confirme l'hypothèse d'une combustion sur le catalyseur. Cette combustion importante est due probablement à la nature même du catalyseur. Des passages préférentiels se créent malgré tout le soin apporté au bourrage de l'amiante. La réaction y est alors plus intense et la température s'élève, favorisant la combustion. L'usage d'une toile d'argent permettrait d'homogénéiser la température grâce à la forte conductibilité calorifique de ce métal. Une diminution du débit d'air ne diminue pratiquement pas cette réaction parasite.

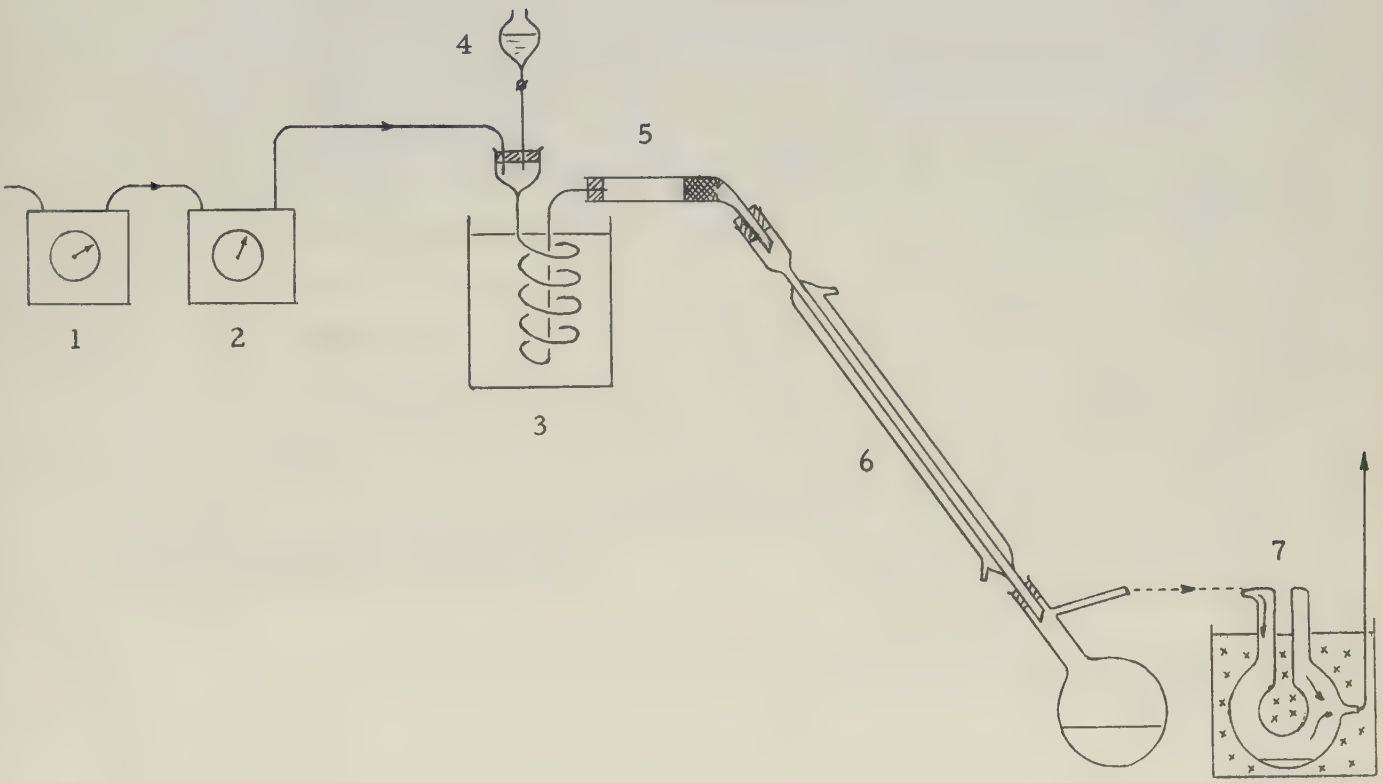
Nous avons pu caractériser des traces de formol provenant de la décomposition thermique de l'alcool tétrahydrofurfurylique suivant l'équation :

Les rendements obtenus, de l'ordre de 35 à 40 %, sont inférieurs à ceux mentionnés par BREMNER et ses Collaborateurs qui dosaient l'aldéhyde dans toutes les fractions issues de la distillation.

En vue d'identifier le tétrahydrofurfural, nous en avons préparé la dinitro-2,4 phénylhydrazone. Le dérivé orange obtenu fond à 118°, alors que la littérature signale un point de fusion compris entre 130° et 136° (5), (13) (15). Nous attribuons cette anomalie à l'isomérie éthylénique déjà observée par BREDERECK (16) sur la dinitro-2,4 phénylhydrazone du furfural.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'oxydation de l'alcool tétrahydrofurfurylique a été conduite dans l'appareil suivant :



1) Compteur totalisateur
2) Débit-mètre
3) Serpentin en pyrex chauffé à 260° au bain-d'huile
4) Entonnoir à robinet
5) Tube à catalyse en pyrex de diamètre intérieur 20 mm contenant le catalyseur
6) Réfrigérant droit
7) Piège à -15°C.

Tableau II

Alcool tétrahydrofurfurylique g	3500	3220
Durée h	33	29
Débit mole/h	1,04	1,09
Débit d'air 1/h	60-70	100-110
Produits liquides récupérés g	3140	2950
Eau récupérée g	515	480
Tétrahydrofurfural g	1245	1230
Alcool récupéré g	1060	918
Résidus, fractions intermédiaires g	200	235
Alcool converti g	2440	2302
Taux de conversion %	70,5	70
Rendement %	36,3	39

Dinitro-2,4 phénylhydrazone

Nous avons utilisé dans tous nos essais le mode opératoire suivant. 2 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine (0,01 mole) sont chauffés à reflux avec 60 à 80 ml d'éthanol. Après avoir ajouté 0,01 mole du composé carbonylé, nous additionnons, goutte à goutte, 1 ml d'acide chlorhydrique 10 N et terminons par un chauffage à reflux pendant 30 minutes.

Aiguilles jaunes, F = 118° (éthanol-tube scellé).

Analyse : $C_{11}H_{12}O_5N_4$, Calc. % : N 19,99 ; Tr. 20,01.

DEUXIEME CHAPITRE

CONDENSATION DU TETRAHYDROFURFURAL AVEC LES COMPOSES ORGANO-MAGNESIENS MIXTES.

A -PARTIE THEORIQUE

Les alcoyltétrahydrofuryl carbinols ont été fréquemment préparés en faisant agir un composé organo-magnésien mixte sur le furfural ; l'alcool furannique obtenu est ensuite hydrogéné catalytiquement en autoclave (1).

En vue d'obtenir ces mêmes alcools, nous avons condensé le tétrahydrofurfural avec l'iodure de méthylmagnésium et le bromure d'éthylmagnésium. La réaction s'effectue normalement et nous avons pu hydrolyser l'alcoolate magnésien mixte par l'acide chlorhydrique comme dans le cas d'un aldéhyde aliphatique. Dans les mêmes conditions, l'hydrolyse des furylcarbinolates magnésiens mixtes doit être faite par l'eau ou par une solution de chlorure d'ammonium.

Le faible rendement en méthyltétrahydrofurylcarbinol est dû en partie à la très forte solubilité de cet alcool dans l'eau. Nous n'avons pas pu isoler dans les résidus l'aldol du tétrahydrofurfural susceptible de se former sous l'action de l'alcoolate magnésien mixte.

En vue de préparer des alcools primaires γ-éthyléniques, nous avons essayé de réaliser les réactions suivantes :

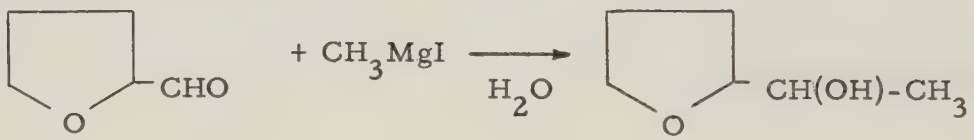
$$Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(Br)\text{-}CH(Br)\text{-}R \xrightarrow{Zn} Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}R$$

$$\longrightarrow \quad HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}R$$

Ayant obtenu le tribromo-1,4,5 hexane à partir du méthyltétrahydrofuryl carbinol, nous avons enregistré un échec lors de la réduction par le zinc par suite de la réduction partielle du CH_2Br terminal.

B - PARTIE EXPERIMENTALE

Obtention du méthyltétrahydrofuryl carbinol



A 0,5 mole d'iodure de méthylmagnésium dans 200 ml d'éther anhydre, on ajoute en 2 heures en refroidissant 45 g (0,45 mole) de tétrahydrofurfural en solution dans 60 ml d'éther. L'alcoolate magnésien mixte précipite en masse blanche. Après l'hydrolyse en milieu chlorhydrique, avec le minimum d'eau, on extrait la couche aqueuse par 20 portions de 50 ml d'éther. Le traitement habituel fournit 20,8 g d'alcool de 70° à 72° sous 16 mm. Rendement : 40 %.

Méthyltétrahydrofurylcarbinol $C_6H_{12}O_2$

Liquide incolore, déjà décrit (19).

E_{13} = 65-7° ; d_4^{25} = 1,017 ; n_D^{25} = 1,4487 ; R.M. Calc. 30,87 ; Obs. 30,57.

Analyse : $C_6H_{12}O_2$, Calc. % : C 62,04 H 10,41

Tr. 62,10 10,30.

Obtention de l'éthyltétrahydrofurylcarbinol

La réaction effectuée dans les mêmes conditions entre 0,5 mole de bromure d'éthylmagnésium et 45 g (0,45 mole) de tétrahydrofural fournit 40 g d'alcool de 75° à 78° sous 13,5 mm. Rendement : 68 %.

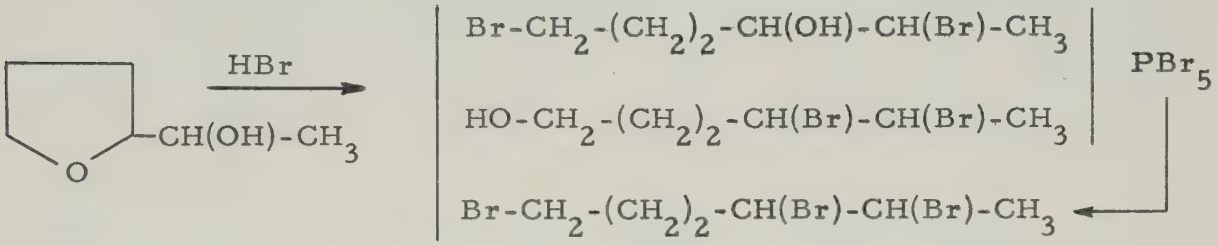
Ethyltétrahydrofurylcarbinol $C_7H_{14}O_2$

Liquide incolore ; déjà décrit (19)

E_{11} = 73-5° ; d_4^{25} = 0,990 ; n_D^{25} = 1,4481 ; R.M. Calc. 35,49 ; Obs. 35,15.

Analyse : $C_7H_{14}O_2$, Calc. % : C 64,58 H 10,84
Tr. 64,58 10,62.

Passage du méthyltétrahydrofurylcarbinol au tribromo-1,4,5 hexane



65 g d'alcool absorbent 105 g d'acide bromhydrique gazeux sec en 8 heures (théorie 142 g), en élevant progressivement la température à 110°. Après traitement convenable, le mélange de dibromhydrines et de tribromure secs est traité par 135 g de tribromure de phosphore et 80 g de brome dans le tétrachlorure de carbone. Après avoir hydrolysé l'excès de pentabromure de phosphore, on extrait à l'éther et lave à l'eau. La solution éthérée est séchée sur chlorure de calcium. On recueille 70 g de tribromure de 114° à 120° sous 5 mm. Rendement 37 %.

Tribromo-1,4,5 hexane $C_6H_{11}Br_3$

Liquide incolore, brunit rapidement.

E_5 = 117° ; d_4^{25} = 1,935 ; n_D^{25} = 1,545 ; R.M. Calc. 53,20 ; Obs. 53,07.

Analyse : $C_6H_{11}Br_3$, Calc. % : Br 74,30 ; Tr. 73,2.

Action du zinc sur le tribromo-1,4,5 hexane

$$Br\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH(Br)\text{-}CH(Br)\text{-}CH_3 \xrightarrow{Zn} Br\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$$

On chauffe au bain marie à l'ébullition pendant 3 heures 16, 6 g de zinc avec 82 g de tribromure dans 25 ml de méthanol. On récupère 0, 2 g de zinc ; le filtrat est repris à l'eau puis extrait à l'éther. Le distillat (21 g) passe sans palier de 40 à 150° sous 18 mm. Les dosages de brome effectués sur les fractions de tête fournissent des pourcentages très inférieurs à celui du bromo-1 hexène-4.

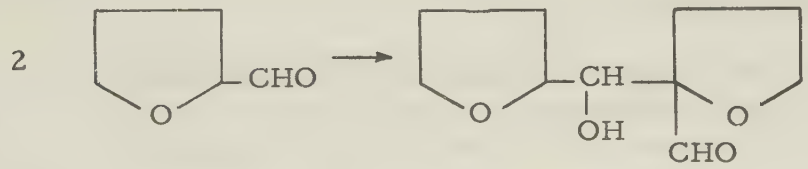
TROISIEME CHAPITRE

REACTIONS D'ALDOLISATION DU TETRAHYDROFURFURAL.

I - REACTION DU TETRAHYDROFURFURAL SUR LUI-MEME.

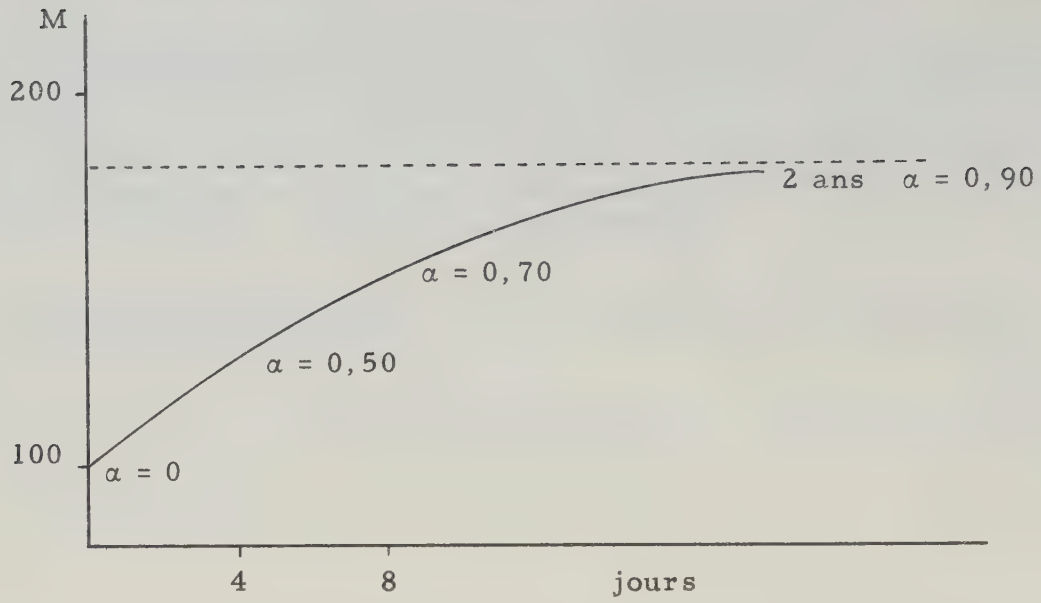
Partie théorique.

BREMENER, COATS et ROBERTSON (13) ont constaté l'augmentation de l'indice de réfraction, de la densité, de la viscosité et de la masse moléculaire du tétrahydrofurfural lors de son vieillissement. L'absence de liaison hydrogène constatée sur le spectre infra-rouge a conduit ces auteurs à supposer la présence du dimère résultant de l'aldolisation :



L'examen du spectre infra-rouge d'un produit âgé de deux ans nous montre en effet l'affaiblissement de la bande à 1740 cm^{-1}, caractéristique du groupement carbonyle et l'apparition d'une bande à 3390 cm^{-1}, indiquant la présence d'un groupement hydroxyle.

Des mesures de masse moléculaire dans le benzène nous ont fourni les résultats suivants où α serait la fraction molaire dimérisée.



En supposant la formation d'un dimère, nous constatons qu'au bout de deux ans, 90 % du produit ont été transformés.

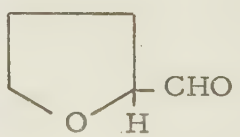
Cependant la distillation du produit âgé donne exclusivement le monomère ; le dosage de la fonction carbonyle par le chlorhydrate d'hydroxylamine indique un pourcentage d'aldéhyde constant (cette méthode est défectueuse car elle introduit des ions H^+ pouvant perturber l'équilibre).

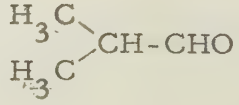
L'hydrogénation devrait permettre d'isoler le β-glycol issu de l'aldol ; l'absorption d'hydrogène dépasse la théorie et à la distillation, nous n'avons recueilli que de l'alcool tétrahydrofurfurylique (en accord avec BREMNER et ses collaborateurs).

En outre, nous avons constaté que la condensation du tétrahydrofurfural avec les composés organo-magnésiens mixtes, ou avec les cétones, donne des rendements constants, quel que soit l'âge du produit utilisé.

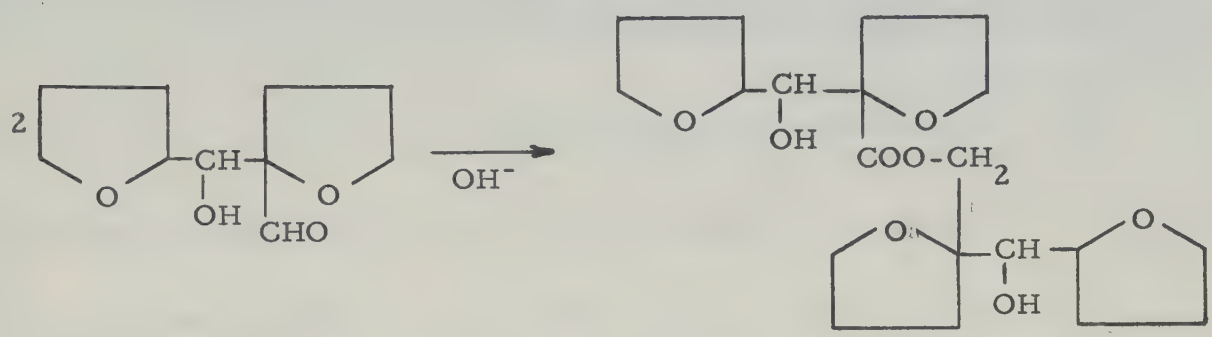
On peut donc conclure que le dimère n'est pas un aldol ainsi que l'avaient supposé BREMNER et ses Collaborateurs (13).

BREMNER, COATS et ROBERTSON n'avaient pas pu obtenir l'aldol en traitant le tétrahydrofurfural par une solution aqueuse de potasse en présence de dibutylamine. L'analogie de structure entre cet aldéhyde et l'isobutanal qui ne possèdent tous deux qu'un hydrogène en α de la fonction carbonyle





nous a conduit à reprendre la méthode d'aldolisation de GRIGNARD et ILIESCO (17). La condensation effectuée dans l'éther en présence d'une solution aqueuse de potasse permet d'isoler l'aldol avec un rendement de 40 %. Les résidus, très faibles, sont insaponifiables, ce qui exclut la présence de l'ester formé entre deux molécules d'aldol par la réaction d'oxydo-réduction suivante :



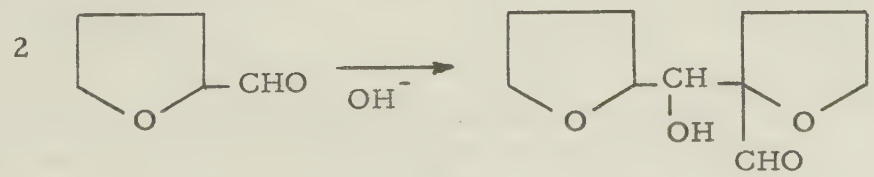
L'aldol a en effet la structure d'un aldéhyde aliphatique α-trisubstitué susceptible de subir la réaction de Cannizzaro.

KAMENSKŬ et UNGUREAN (14) ont décrit récemment l'aldol du tétrahydrofurfural avec des constantes très différentes des nôtres.

Nous avons complété son identification en l'hydrogénant et en en faisant le spectre infra-rouge. On retrouve sur celui-ci les bandes des groupements OH et C=O, mais il diffère très sensiblement du spectre du produit âgé dans la région 800-1500 cm^{-1}.

Partie expérimentale

Aldolisation du tétrahydrofurfural



Dans un ballon de 250 ml, on place 50 g de tétrahydrofurfural fraîchement distillé (0,5 mole) en solution dans 60 ml d'éther. Au mélange refroidi à -10°, on ajoute en une fois, 30 ml d'une solution aqueuse de potasse à 30 %, saturée de chlorure de sodium et refroidie à -10°. On agite violemment les deux phases, la température s'élève à +3°. On maintient l'agitation pendant 40 minutes en refroidissant.

La couche aqueuse incolore est extraite par 5 portions de 80 ml d'éther. On neutralise ensuite les eaux et on effectue encore 5 extractions de 50 ml. Les extraits rassemblés sont séchés sur sulfate de sodium.

On obtient en tête de la distillation 11 g de tétrahydrofurfural, une fraction intermédiaire de 3 g, puis l'aldol : E_3 = 122-5° 20 g. Le résidu est très faible et insaponifiable. Rendement : 40 %.

Diépoxy-1,4-6,9 formyl-4 nonanol-5 $C_{10}H_{16}O_4$ *

Liquide très visqueux ; masse moléculaire (cyroscopie-benzène) = 197.

$E_{2,5}$ = 119° ; d_4^{25} = 1,182 ; n_D^{25} = 1,4885 ; R.M. Calc. 48,80 ; Tr. 48,79.

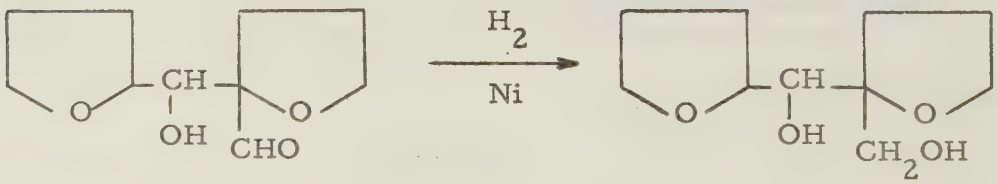
KAMENSKŬ et UNGUREAN (14) indiquent : E = 143-5° ; d_{20} = 1,1620 ; n_D^{20} = 1,4777.

Analyse : $C_{10}H_{16}O_4$, Calc. % : C 59,98 H 8,05
Tr. 60,03 7,96.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Cristaux orangés, F = 149° (éthanol-bain de mercure).

Analyse : $C_{16}H_{20}O_7N_4$, Calc. % : N 14,73 ; Tr. 14,70.

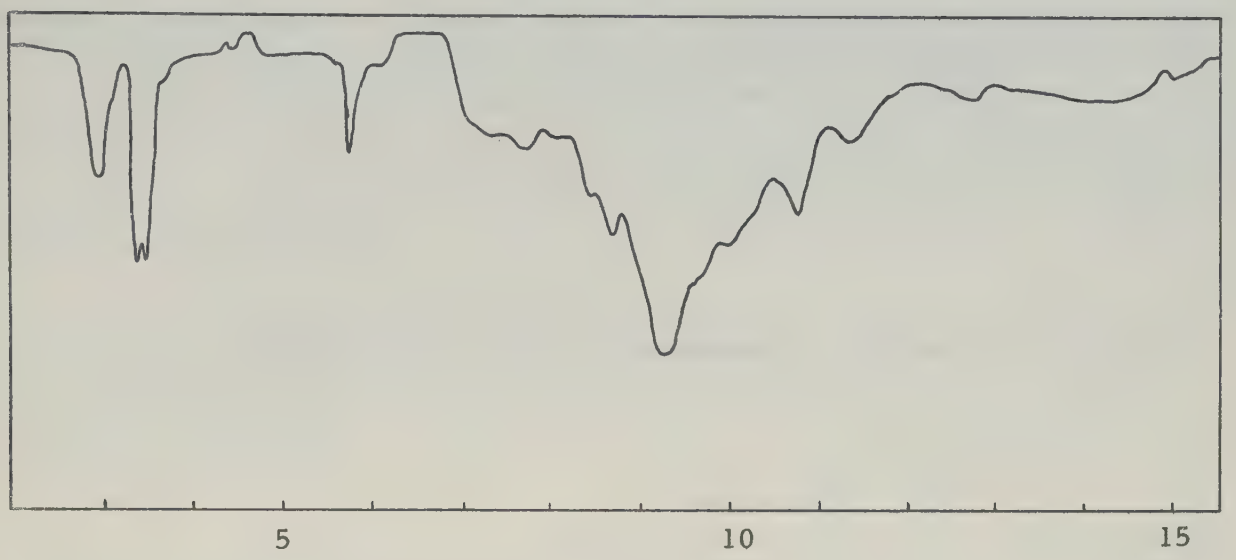
Diépoxy-1,4-6,9 méthylol-4 nonanol-5 $C_{10}H_{18}O_4$



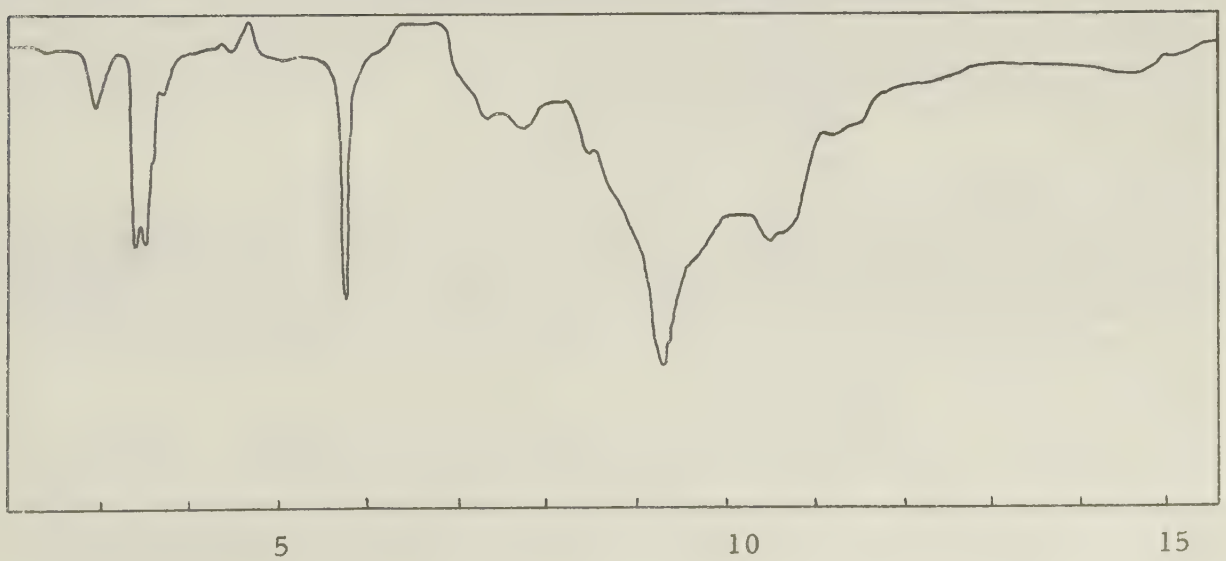
47,5 g d'aldol hydrogénés en solution dans 150 ml d'éthanol en présence de 7 g de nickel de Raney absorbent 5,3 l d'hydrogène en 6 heures. (théorie : 5,32 l). On recueille à la distillation 38 g de β-glycol à 134° sous 2 mm. Rendement : 80 %.

* Cette dénomination nous semble préférable au terme hydroxytétrahydrofurfuryl-2 tétrahydrofurfural employé dans une publication précédente (18).

Diépoxy-1, 4-6, 9 formyl-4 nonanol-5



Tétrahydrofurfural (âgé de deux ans)



Liquide visqueux, $E_{2,5} = 137°$; $d_4^{25} = 1,180$; $n_D^{25} = 1,4920$; R.M. Calc. 50,31 ; Obs. 49,6.

Analyse : $C_{10}H_{18}O_4$, Calc. % : C 59,38 H 8,97
Tr. 59,50 8,82.

Ester bis-paranitrobenzoïque - Cristaux blancs, F = 128° (éthanol-tube scellé).

Analyse : $C_{24}H_{24}O_{10}N_2$, Calc. % : N 5,60 ; Tr. 5,74.

II - REACTION DU TETRAHYDROFURFURAL AVEC LES CETONES

A - Partie théorique

Une étude très complète des propriétés chimiques du furfural (20) a montré son caractère d'aldéhyde aromatique juxta-nucléaire exactement comparable à celui du benzaldéhyde. Dans tous les cas, la condensation avec les cétones en milieu alcalin conduit à une cétone α-éthylénique par crotonisation. La saturation du noyau doit par contre le ramener au rang d'aldéhyde aliphatique et permettre d'isoler un β-cétol.

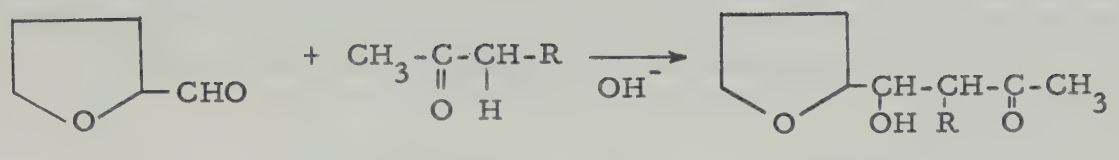
Nous avons condensé le tétrahydrofurfural avec les cétones suivantes:

- acétone
- méthyléthylcétone
- méthylpropylcétone
- acétophénone.

MINZ, MEYER et SCHÜCKING (5) semblent avoir échoué dans la préparation de la tétrahydrofurfurylidène acétone. Récemment, KAMENSKŬ et UNGUREAN (14) condensant le tétrahydrofurfural sur l'acétone signalent l'obtention du β-cétol et de la cétone α-éthylénique correspondante.

Condensation avec les cétones aliphatiques

La condensation du tétrahydrofurfural avec la cétone employée en excès en présence de soude aqueuse conduit normalement au β-cétol :



Nous avons pu constater en outre la présence de l'aldol du tétrahydrofurfural dans les résidus des deux premières condensations. Nous avons dû abandonner la réaction avec la méthylpropylcétone faute de pouvoir éliminer cet aldol. La cétone peut en outre réagir sur elle-même et nous avons caractérisé la présence de diacétone-alcool dans les fractions de tête de la condensation avec l'acétone.

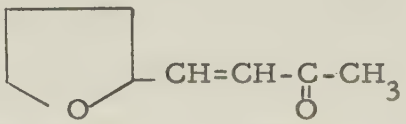
Le β-cétol obtenu subit facilement la coupure alcaline avec régénération des réactifs. Hydrogéné catalytiquement, il fournit un β-glycol.

Par déshydratation, il conduit à la cétone α-éthylénique, hydrogénable, elle-même, en cétone saturée puis en alcool secondaire.

L'iode étant d'un emploi malaisé, nous avons effectué ces déshydratations en présence d'acide oxalique. La réaction n'est pas toujours complète et il est parfois nécessaire de procéder à un second passage sur acide oxalique. L'emploi de l'acide formique donne de mauvais rendements, car il y a formation de goudrons. L'acide phosphorique dégrade totalement le produit.

Structure des produits obtenus

Tétrahydrofurfurylidène acétone



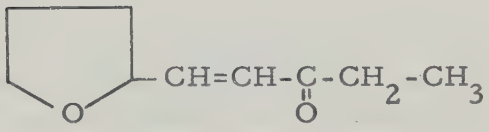
Employé en excès par rapport à l'acétone, le furfural fournit la difurfurylidène - acétone. Dans les mêmes conditions, nous n'avons pas pu caractériser la formation de la di-tétrahydrofurfurylidène acétone ou du cétodiol non déshydraté. La fraction de queue de la distillation étant formée de l'aldol du tétrahydrofurfural.

La structure de la tétrahydrofurfurylidène acétone ne prête pas à confusion ; nous l'avons dégradée en α-tétrahydrofuryl-3 propène-2 oïque dont nous avons fait l'ester méthylique. Nous avons obtenu le même acide en condensant le tétrahydrofurfural avec l'acide malonique suivant la méthode de DUTT (21). La condensation effectuée dans la pyridine en présence de pipéridine fournit directement l'α-tétrahydrofuryl-3 propène-2 oïque.

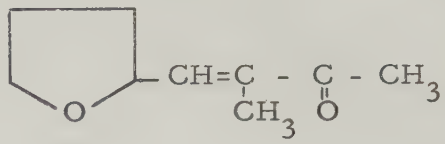
Hydrogéné catalytiquement, il conduit à l'α-tétrahydrofuryl-3 propanoïque déjà préparé.

Produit obtenu avec la méthyléthylcétone.

Nous pouvions avoir les deux cétones isomères :



(I)



(II)

En série furannique, MIDORIKAWA (22) signale la présence de deux isomères dans le produit de la réaction du furfural avec la méthyléthylcétone à 60°.

Nous avons dégradé le produit obtenu en α-tétrahydrofuryl-3 méthyl-2 propène-2 oïque par l'action de l'hypochlorite de sodium, ce qui indique la présence d'une méthylcétone. D'autre part, l'analyse chromatographique en phase gazeuse montre un seul pic , ce qui prouve que nous n'avons obtenu que l'isomère (II).

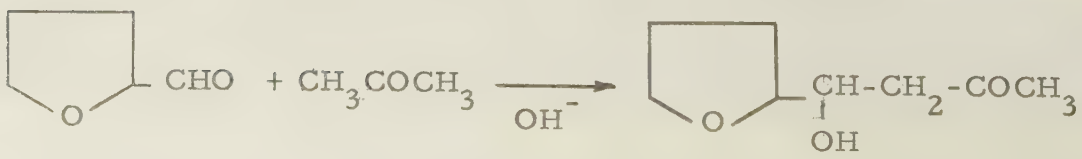
Condensation avec l'acétophénone

Nous avons effectué la réaction en présence de soude suivant la méthode utilisée avec le furfural par KOSTANECKI et PODRAJANSKY (23).

Nous n'avons pu isoler le β-cétol, mais nous avons constaté sa coupure alcaline. Après déshydratation avec l'acide oxalique, nous n'avons pu obtenir d'analyses satisfaisantes pour la cétone éthylénique. Nous attribuons ce fait à la présence de l'aldol du tétrahydrofurfural de point d'ébullition voisin. Il nous a été impossible de régénérer la cétone de sa semi-carbazone car nous avons obtenu sa semicarbazido-semicarbazone.

B - Partie expérimentale

Condensation avec l'acétone - Obtention du β-cétol.



A 50 g de tétrahydrofurfural (0,5 mole), dans 232 g d'acétone (4 moles), on ajoute en 1 heure 20 ml de soude 2 N. L'addition est effectuée en refroidissant le milieu réactionnel à 0° sous agitation. Après un repos d'une heure, on neutralise exactement la soude par l'acide oxalique puis on distille l'excès d'acétone. Le résidu est repris à l'éther, on extrait la couche aqueuse par quatre portions de 50 ml d'éther. Les extraits rassemblés sont lavés au bicarbonate, puis à l'eau saturée de sel et séchés sur sulfate de sodium.

La distillation sous 6 mm fournit les fractions suivantes :

E = 40°-100° : 6 g
E = 102-109° : 32 g Rendement : 41 %.

Résidu très visqueux : 10 g

La rectification des fractions de tête fournit une fraction : E_{11} = 56,5°-58,5° que l'analyse et la déshydratation sur iode ont montré être du diacétone-alcool.

Deux rectifications des résidus nous ont permis d'isoler une fraction : E_3 = 125-130° ; d_4^{25} = 1,180 ; n_D^{25} = 1,490 correspondant au diépoxy-1,4-6,9 formyl-4 nonanol-5.

α-tétrahydrofuryl-1 butanol-1 one-3 $C_8H_{14}O_3$

Liquide visqueux, E_1 = 84° ; d_4^{25} = 1,098 ; n_D^{25} = 1,4672 ; R.M. Calc. 40,12 ; Obs. 39,94.

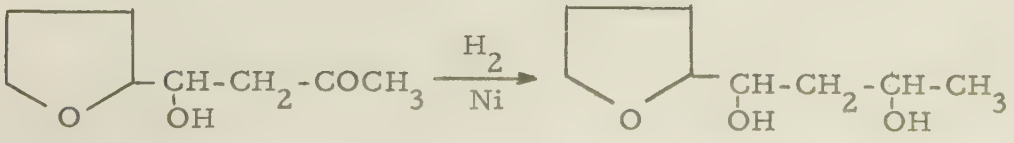
KAMENSKŬ et UNGUREAN (14) indiquent pour le même produit : E_2 = 102-103° ; d_{20} = 1,100 ; n_D^{20} = 1,4690.

Analyse : $C_8H_{14}O_3$, Calc. % : C 60,74 H 8,92
Tr. 61,02 8,94.

Semicarbazone - F = 165° (éthanol, bain de mercure).

Analyse : $C_9H_{17}O_3N_3$, Calc. % : N 19,52 ; Tr. 19,51.

Hydrogénation de l'α-tétrahydrofuryl-1 butanol-1 one-3



28 g de β-cétol en solution dans 80 ml d'éthanol en présence de 10 g de nickel de Raney absorbent 4 l d'hydrogène (théorie : 3,97 l).

La distillation fournit 17 g d'un liquide très visqueux. Rendement 61%.

α-tétrahydrofuryl-1 butanediol-1,3 $C_8H_{16}O_3$

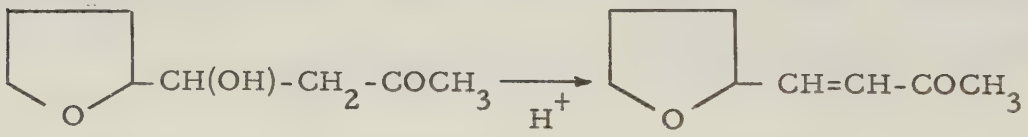
Liquide visqueux, E_1 = 100-101,5° ; d_4^{25} = 1,076 ; n_D^{25} = 1,471 ; R.M. Calc. 41,37 ; Obs. 41,56.

Analyse : $C_8H_{16}O_3$, Calc. % : C 59,98 H 10,07
Tr. 59,93 9,82.

Ester bis-paranitrobenzoïque - F = 137° (éthanol-eau, bain de mercure).

Analyse : $C_{22}H_{22}O_9N_2$, Calc. % : N 6,11 ; Tr. 6,35.

Déshydratation de l'α-tétrahydrofuryl-1 butanol-1 one-3



Dans un ballon de Vigreux, on chauffe 40 g de cétol avec 2 g d'acide oxalique cristallisé à 2 H_2O. On recueille l'eau de déshydratation en maintenant pendant l'opération un vide de 100 mm, puis on distille la cétone éthylénique sous grand vide, avec un rendement compris entre 65 et 75 %. Il reste toujours un résidu noir indistillable.

α-tétrahydrofuryl-1 butène-1 one-3 $C_8H_{12}O_2$

Liquide mobile, E_3 = 82° ; E_{12} = 106-108° ; d_4^{25} = 1,020 ; n_D^{25} = 1,480 R.M. Calc. 38,13 ; Obs. 38,98.

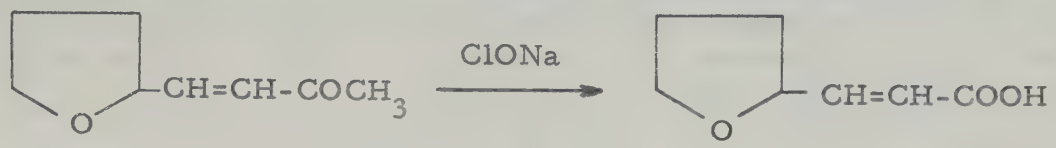
KAMENSKŮ et UNGUREAN (14) indiquent E_2 = 93-4° ; d_{20} = 1,030 ; n_D^{20} = 1,4885.

Analyse : $C_8H_{12}O_2$, Calc. % : C 68,54 H 8,63
Tr. 68,03 8,51.

Semicarbazone - F = 151° (éthanol, bain de mercure).

Analyse : $C_8H_{15}O_2N_3$, Calc. % : N 21,31 ; Tr. 21,21.

Dégradation de l'α-tétrahydrofuryl-1 butène-1 one-3



A 470 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium à 1,98 (mole/litre), (10 % d'excès), et 20 ml de soude à 36° Bé, on ajoute, en 1 heure, 39,5 g (0,28 mole) de cétone éthylénique. Le mélange est agité fortement ; la température s'élève à 75° (reflux du chloroforme). Lorsque l'addition est terminée, on constate qu'il ne reste plus d'hypochlorite.

La masse réactionnelle est acidifiée jusqu'à pH = 9 par l'acide sulfurique concentré, puis on entraîne le chloroforme à la vapeur d'eau. On recueille ainsi 10 g de chloroforme . Rendement : 30 %.

On réduit le volume de la solution aqueuse par évaporation sous vide avant d'acidifier au rouge Congo. Après relargage et extraction à l'éther, on obtient 22 g d'un liquide visqueux indistillable (décomposition). Ayant décelé la présence de chlore dans ce produit, nous attribuons cette décomposition aux produits chlorés formés pendant l'oxydation. La disparition de l'excès d'hypochlorite confirme d'ailleurs cette hypothèse.

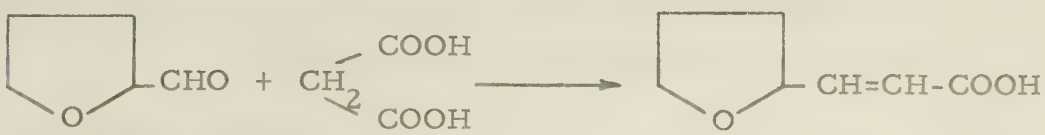
Nous avons estérifié 20 g de produit brut en le faisant bouillir à reflux 4 heures avec 96 g de méthanol (3 moles) en présence de 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après traitement habituel, nous avons isolé une fraction E_2 = 70-72° : 3 g, correspondant à l'ester méthylique.

Ester méthylique de l'α-tétrahydrofuryl-3 propène-2 oïque $C_8H_{12}O_3$

Liquide, E_2 = 72° ; d_4^{25} = 1,0745 ; n_D^{25} = 1,4668 ; R.M. Calc. 39,67 ; Obs. 40,29.

Analyse : $C_8H_{12}O_3$, Calc. % : C 61,52 H 7,75
Tr. 61,24 7,96.

Condensation du tétrahydrofurfural avec l'acide malonique



40 g de tétrahydrofurfural (0,4 mole) réagissent avec 41,6 g d'acide malonique (0,4 mole) dans 60 g de pyridine en présence de 20 gouttes de pipéridine. La réaction exothermique démarre dès l'addition de l'aldéhyde avec émission de gaz carbonique. On abandonne 4 heures à température ambiante puis on chauffe à reflux pendant 30 minutes.

Le liquide obtenu est acidifié par l'acide chlorhydrique concentré à pH = 2-3 ; on relargue, puis on extrait par 5 portions de 50 ml d'éther. Les extraits réunis sont séchés sur sulfate de sodium.

On obtient, en tête de distillation sous léger vide, des traces d'acide acétique provenant de la décarboxylation de l'acide malonique, puis l'acide à 116° sous 1 mm : 37 g. Rendement 65 %.

α-tétrahydrofuryl-3 propène-2 oïque $C_7H_{10}O_3$

Liquide visqueux, soluble dans l'eau ; E_3 = 128°5 ; d_4^{25} = 1,1495 ; n_D^{25} = 1,4906 ; R.M. Calc. 35,04 ; Obs. 35,75.

Analyse : $C_7H_{10}O_3$, Calc. % : C 59,14 H 7,09
Tr. 59,23 7,08.

Anilide - Aiguilles blanches, F = 124° (eau - bain de mercure).

Analyse : $C_{13}H_{15}O_2N$, Calc. % : N 6,45 ; Tr. 6,65.

Ester méthylique - L'estérification par un excès de méthanol fournit après traitement usuel l'ester déjà préparé : $E_{2,5}$ = 72° ; d_4^{25} = 1,078 ; n_D^{25} = 1,4668.

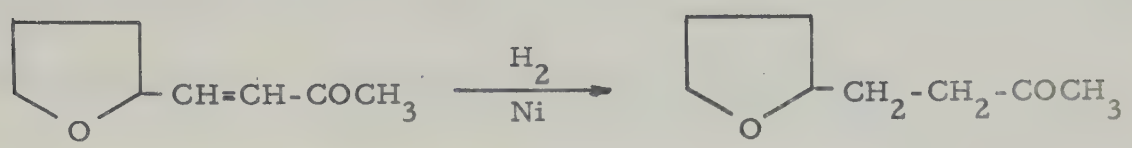
Hydrogénation de l'α-tétrahydrofuryl-3 propène-2 oïque

17 g d'acide sous forme de sel de potassium en solution dans 80 ml d'eau absorbent 2,25 l d'hydrogène (théorie : 2,68 l), en présence de 3 g de nickel de Raney. Après filtration, la solution est acidifiée, relarguée puis extraite à l'éther. On obtient en palier ; E_1 = 108° : 11,5 g d'acide saturé. Rendement = 67 %.

α-tétrahydrofuryl-3 propanoïque $C_7H_{12}O_3$

Liquide visqueux, soluble dans l'eau ; E_1 = 108° ; d_4^{25} = 1,1178 ; n_D^{25} = 1,4595 ; R.M. Calc. 35,50 ; Obs. 35,24.

Semi-hydrogénation de l'α-tétrahydrofuryl-1 butène-1 one-3



20 g de cétone éthylénique en solution dans 80 ml d'éthanol en présence de 3 g de nickel de Raney, absorbent 3 l d'hydrogène en 30 minutes (théorie : 3,2 litres). Après traitement convenable, on obtient sous 11,5 mm les fractions suivantes :

E < 90° : 0,5 g
E = 90-91° : 14 g Rendement 70 %
E = 91-95° : 2 g

α-tétrahydrofuryl-1 butanone-3 $C_8H_{14}O_2$

Liquide mobile ; E_{13} = 93° ; d_4^{25} = 0,984 ; n_D^{25} = 1,4461 ; R.M. Calc. 38,59 ; Obs. 38,48.

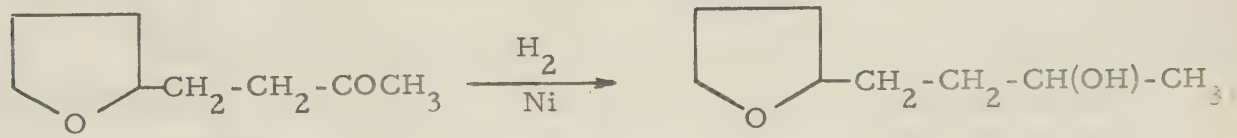
KAUFMAN et ADAMS (25) indiquent pour le même produit :

E_2 = 81° ; d_{20}^{20} = 0,981 ; n_D^{25} = 1,4459.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 96° (benzène - bain de mercure).

Analyse : $C_9H_{17}O_2N_3$, Calc. % : N 21,09 ; Tr. 21,34.

Hydrogénation de l'α-tétrahydrofuryl-1 butanone-3



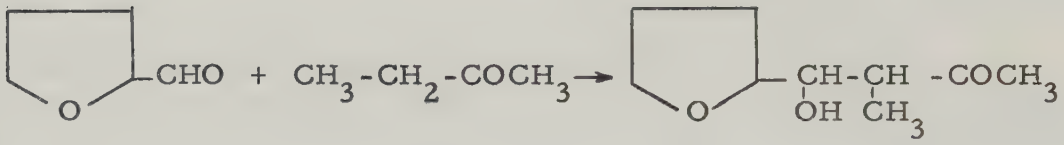
11 g de cétone dans 40 ml d'éthanol absorbent 1,7 l d'hydrogène (théorie 1,73 l), en 1 heure en présence de 3 g de nickel de Raney. A la distillation, on recueille 8 g d'alcool de 111 à 112° sous 15 mm. Rendement : 70 %

α-tétrahydrofuryl-1 butanol-3 $C_8H_{16}O_2$

Liquide mobile, E_{15} = 111-112° ; d_4^{25} = 0,978 ; n_D^{25} = 1,4542 ; R.M. Calc. 40,11 ; Obs. 39,90.

Analyse : $C_8H_{16}O_2$, Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. 66,68 10,96.

Condensation du tétrahydrofurfural avec la méthyléthylcétone



Obtention du β-cétol

A 33 g de tétrahydrofurfural (0,3 mole) dans 144 g de méthyléthylcétone (2 moles), on ajoute en agitant 15 ml de soude 3 N en 30 minutes. La température est maintenue à 0° en refroidissant le ballon. Après neutralisation, on distille la cétone. Il passe en tête l'azéotrope eau-méthyléthylcétone, ce qui évite de sécher. La distillation sous 3 mm fournit les fractions suivantes :

E < 97° : 0,5 g
E = 97-100° : 38 g de cétol . Rendement 67 %.
Résidu : 8 g

Nous avons pu caractériser la présence du dimère du tétrahydrofurfural dans les résidus comme dans l'opération précédente.

α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanol-1 one-3 $C_9H_{16}O_3$

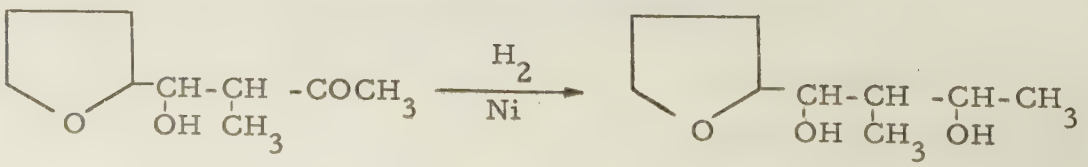
Liquide visqueux, E_3 = 98° ; d_4^{25} = 1,071 ; n_D^{25} = 1,4678 ; R.M. Calc. 44,62 ; Obs. 44,74.

Analyse : $C_9H_{16}O_3$, Calc. % : C 62,76 H 9,36
Tr. 63,24 9,24

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 173° (benzène-alcool absolu, bain de mercure).

Analyse : $C_{10}H_{19}O_3N_3$, Calc. % : N 18,33 ; Tr. 18,77.

Hydrogénation de l'α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanol-1 one-3



16 g de β-cétol, en solution dans 50 ml d'éthanol, en présence de 5 g de nickel Raney, absorbent en 4 heures 2 litres d'hydrogène (théorie : 2,25 l). On obtient à la distillation, sous 1 mm, 7,5 g de glycol de 101 à 103°. Rendement 50 %.

α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanediol-1,3 $C_9H_{18}O_3$

Liquide très visqueux ; E_1 = 101-103° ; d_4^{25} = 1,066 ; n_D^{25} = 1,4735 ; R.M. Calc. 46,25 ; Obs. 45,80.

Analyse : $C_9H_{18}O_3$, Calc. % : C 62,04 H 10,41
Tr. 61,98 10,16.

Ester bis-paranitrobenzoïque - Cristaux blancs, F = 143° (eau-éthanol, bain de mercure).

Analyse : $C_{23}H_{24}O_9N_2$, Calc. % : N 5,93 ; Tr. 5,96.

Déshydratation de l'α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanol-1 one-3

La déshydratation de 45 g de cétol en présence de 2,5 g d'acide oxalique, suivant la méthode décrite précédemment, nous a fourni 22 g de cétone éthylénique de 91,5° à 94° sous 3 mm (Rendement 55 %) et un résidu goudronneux important : 15 g.

α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butène-1 one-3 $C_9H_{14}O_2$

Liquide mobile, E_3 = 82° ; d_4^{25} = 1,022 ; n_D^{25} = 1,4805 ; R.M. Calc. 42,75 ; Obs. 42,84.

Analyse : $C_9H_{14}O_2$, Calc. % : C 70,10 H 9,15
Tr. 69,48 8,99.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 162° (eau, bain de mercure).

Analyse : $C_{10}H_{17}O_2N_3$, Calc. % : N 19,89 ; Tr. 19,92.

Structure de l'α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butène-1 one-3

1) Oxydation de la cétone éthylénique.

On coule en 10 minutes 25 g de cétone (0,162 mole) dans 250 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium à 2,14 mole/litre et 10 ml de lessive de soude à 36° Bé. Soumis à un violent brassage, le contenu du ballon s'échauffe jusqu'à 90°. Après un repos de 2 heures, nous avons traité l'opération comme précédemment. Nous avons recueilli 6 g de chloroforme ; Rendement 31 %. La distillation fournit :

E_3 = 85-126° : 1,8 g

$E_{2,5}$ = 126-132° : 8 g Rendement 31 %.

α-tétrahydrofuryl-3 méthyl-2 propène-2 oïque $C_8H_{12}O_3$

Liquide visqueux, soluble dans l'eau ; E_2 = 129,5°-130° ; d_4^{25} = 1,125 ; n_D^{25} = 1,4930 ; R.M. Calc. 39,66 ; Obs. 40,30.

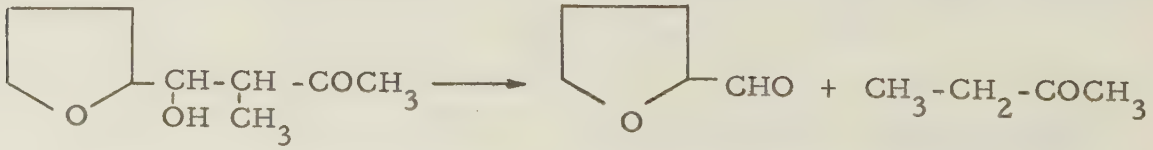
Analyse : $C_8H_{12}O_3$, Calc. % : C 61,52 H 7,75
Tr. 61,58 7,67.

Anilide - Paillettes blanches, F = 122-3° (éthanol-bain de mercure).

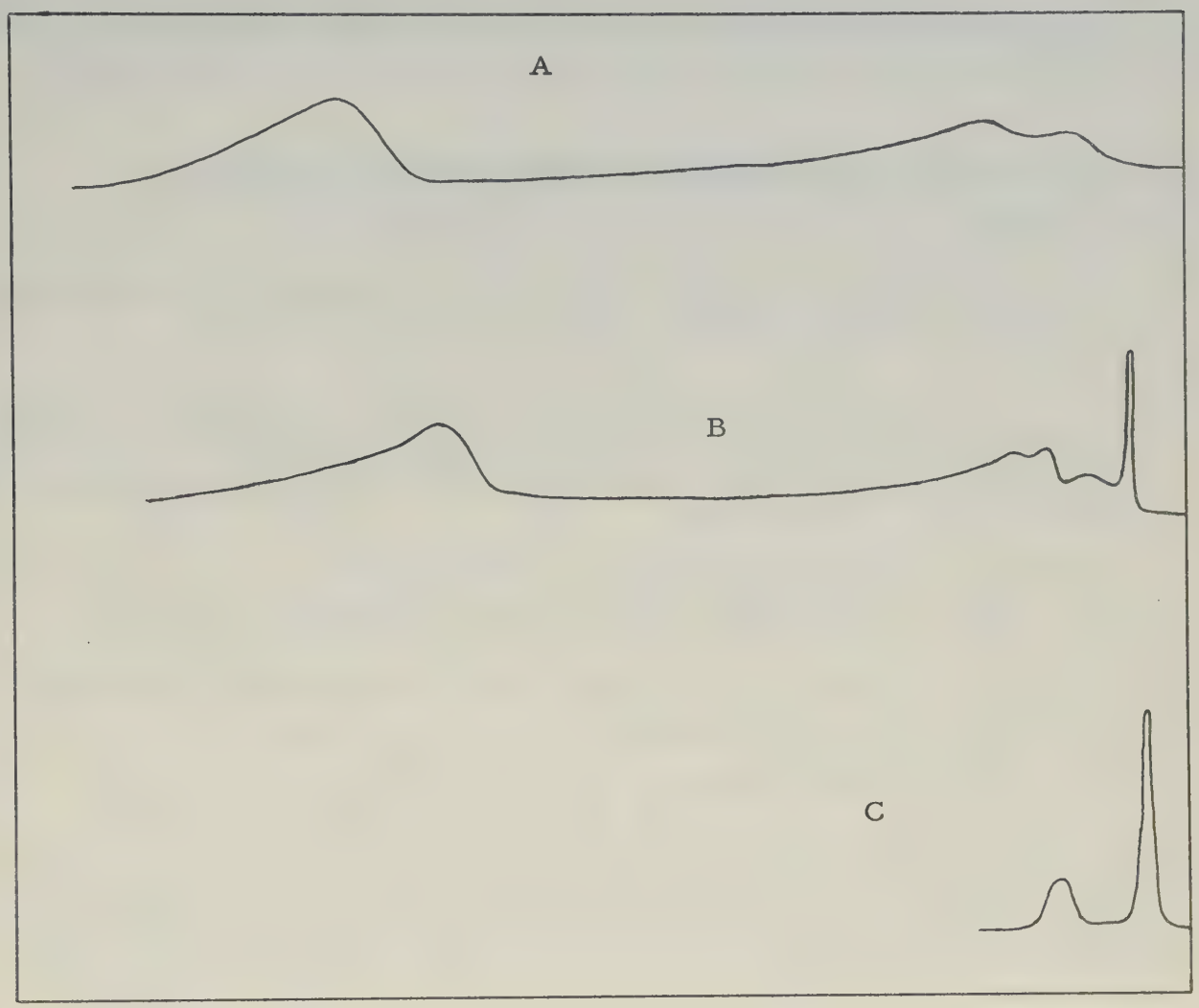
Analyse : $C_{14}H_{17}O_2N$, Calc. % : N 6,06 ; Tr. 5,97.

2) Analyse chromatographique de l'α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butène-1 one-3

L'analyse effectuée sur un produit souillé de cétol montre un seul pic, ce qui exclut la présence d'isomères. Les pics figurant en tête de l'enregistrement, correspondent au tétrahydrofurfural et à la méthyléthylcétone provenant de la coupure basique du cétol :



Ces pics sont aplatis car la décomposition du cétol n'est pas instantanée. Nous avons obtenu la même forme d'enregistrement en analysant un mélange équimoléculaire de tétrahydrofurfural et de méthyléthylcétone.



Les enregistrements ont été effectués sur un appareil de chromatographie D. A. M., type "Ugine".

Longueur de colonne : 4 m ; Brique : Célite C_{22} + 15 % de polyéthylène glycol ; gaz vecteur : hydrogène.

A - Cétone éthylénique contenant le cétol non déshydraté :

débit : 4,5 l/h ; sensibilité : 10 mv ; Colonne 182° ; Cellule : 200°.

B - Mélange équimoléculaire de tétrahydrofurfural et méthyléthylcétone : 1 part
Cétone éthylénique impure : 9 parts.

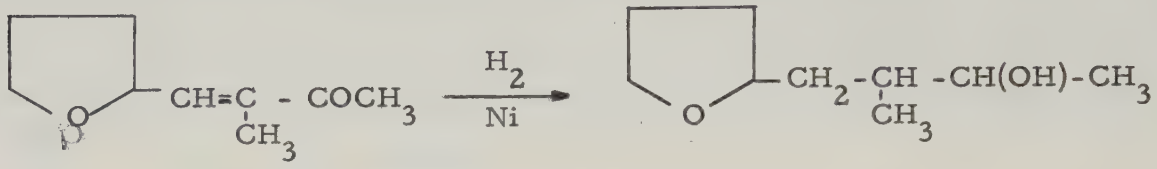
débit : 4,5 l/h ; s = 10 mv ; colonne : 183°.

C - Mélange équimoléculaire de tétrahydrofurfural et de méthyléthylcétone.

débit : 4,5 l/h ; colonne : 184° ; s = 40 mv.

On retrouve en B les pics caractéristiques de la méthyléthylcétone et du tétrahydrofurfural suivis des mêmes produits provenant de la coupure basique.

Hydrogénation de l'α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butène-1 one-3



30 g de cétone éthylénique en solution dans 100 ml d'éthanol en présence de 5 g de nickel de Raney absorbent 8,2 litres d'hydrogène (théorie 8,73 l) en 8 heures. Après traitement usuel, on isole 22 g de produit saturé de 119 à 121°, sous 17 mm.

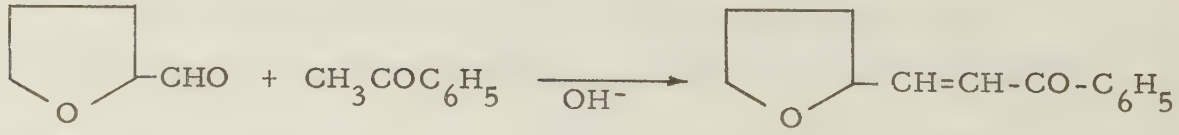
α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanol-3 $C_9H_{18}O_2$

Liquide, E_3 = 79,5-80° ; d_4^{25} = 0,973 ; n_D^{25} = 1,4580 ; R.M. Calc. 44,72 ; Obs. 44,30.

Analyse : $C_9H_{18}O_2$, Calc. % : C 68,31 H 11,47
Tr. 68,31 11,36.

Condensation du tétrahydrofurfural avec l'acétophénone.

Obtention de la tétrahydrofurfurylidène acétophénone



Au mélange de 50 g de tétrahydrofurfural (0,5 mole) et 60 g d'acétophénone (0,5 mole) dans 70 ml d'éthanol, on ajoute 60 ml de soude à 40 %. La température est fixée à 0° et on agite fortement. Après 2 heures de contact, on neutralise par l'acide chlorhydrique concentré. La solution neutre est reprise à l'eau et on extrait la couche aqueuse par 4 portions de 50 ml d'éther.

Le β-cétol obtenu subit facilement la coupure basique à la distillation. Son point d'ébullition élevé favorisant outre mesure la déshydration au cours des distillations, nous nous sommes réduits à isoler le produit de déshydratation.

Après avoir chassé l'éther, on fait bouillir à reflux le résidu pendant 4 heures avec 100 ml d'une solution d'acide oxalique à 10 %. Après traitement convenable, on obtient à la distillation :

E_{20} 90-93° = acétophénone 20 g

fraction intermédiaire : 5 g

$E_{4-4,5}$ 165-170° : 35,5 g (décomposition).

Résidu goudronneux : 5 g . Rendement 35 %.

Tétrahydrofurfurylidène acétophénone $C_{13}H_{14}O_2$

Liquide visqueux, E_2 = 134-5° ; d_4^{25} = 1,101 ; n_D^{25} = 1,554 ; R.M. Calc. 57,62 ; Obs. 58,80.

Analyse : $C_{13}H_{14}O_2$, Calc. % : C 77,20 H 6,98
Tr. 76,00 7,15.

Nous avons un écart très important sur le carbone. Nous n'avons pu améliorer les résultats d'analyse par des déshydratations plus prolongés. Il ne semble pas possible de séparer la cétone du dimère du tétrahydrofurfural de point d'ébullition voisin. Ce dimère est en effet stable dans les conditions de déshydratation utilisées.

Semi carbazone - Nous n'avons pu l'obtenir en milieu acétique ; en milieu alcalin (carbonate de sodium), il se forme la semicarbazido-semicarbazone, F = 202-3° (éthanol - tube scellé).

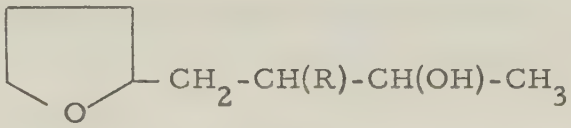
Analyse : $C_{15}H_{22}O_3N_6$, Calc. % : N 25,14 ; Tr. 25,15.

QUATRIEME CHAPITRE

OUVERTURE DU CYCLE DES α-TETRAHYDROFURYL-1 BUTANOLS-3.

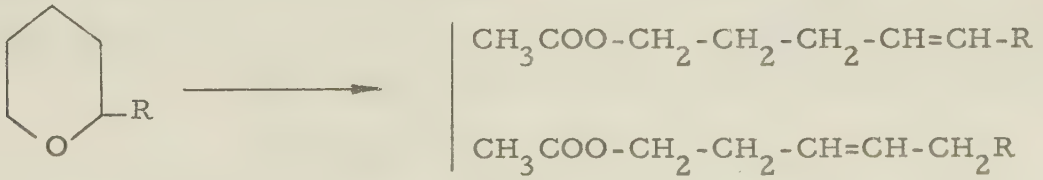
A - PARTIE THEORIQUE

Disposant d'alcools tétrahydrofuranniques du type :

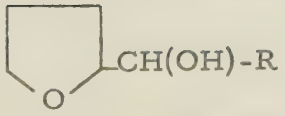


nous nous sommes proposés de les appliquer à la synthèse de triols-1, 4, 7 en utilisant la méthode de PAUL (26) (27), d'ouverture des hétérocycles oxygénés par l'anhydride acétique et saponification des acétates correspondants.

Cet auteur remarque, lors de l'ouverture du cycle des alcoyl-2 tétrahydropyrannes, la formation d'un acétate éthylénique au lieu du diacétate attendu. Cette réaction parasite, inexistante avec le tétrahydropyranne, augmente avec la condensation du radical



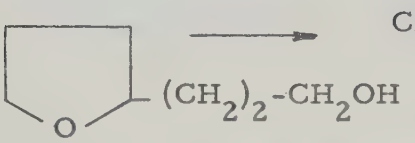
L'ouverture du cycle des alcoyl α-tétrahydrofurylcarbinols :



par l'anhydride acétique ne semble pas fournir de produits éthyléniques, PAUL (28) (29).

Par contre HAMONET (30) signale l'obtention du diacétate de

l'heptènediol lors de la réaction de l'anhydride acétique sur l'α-tétrahydrofuryl-3 propanol-1 :

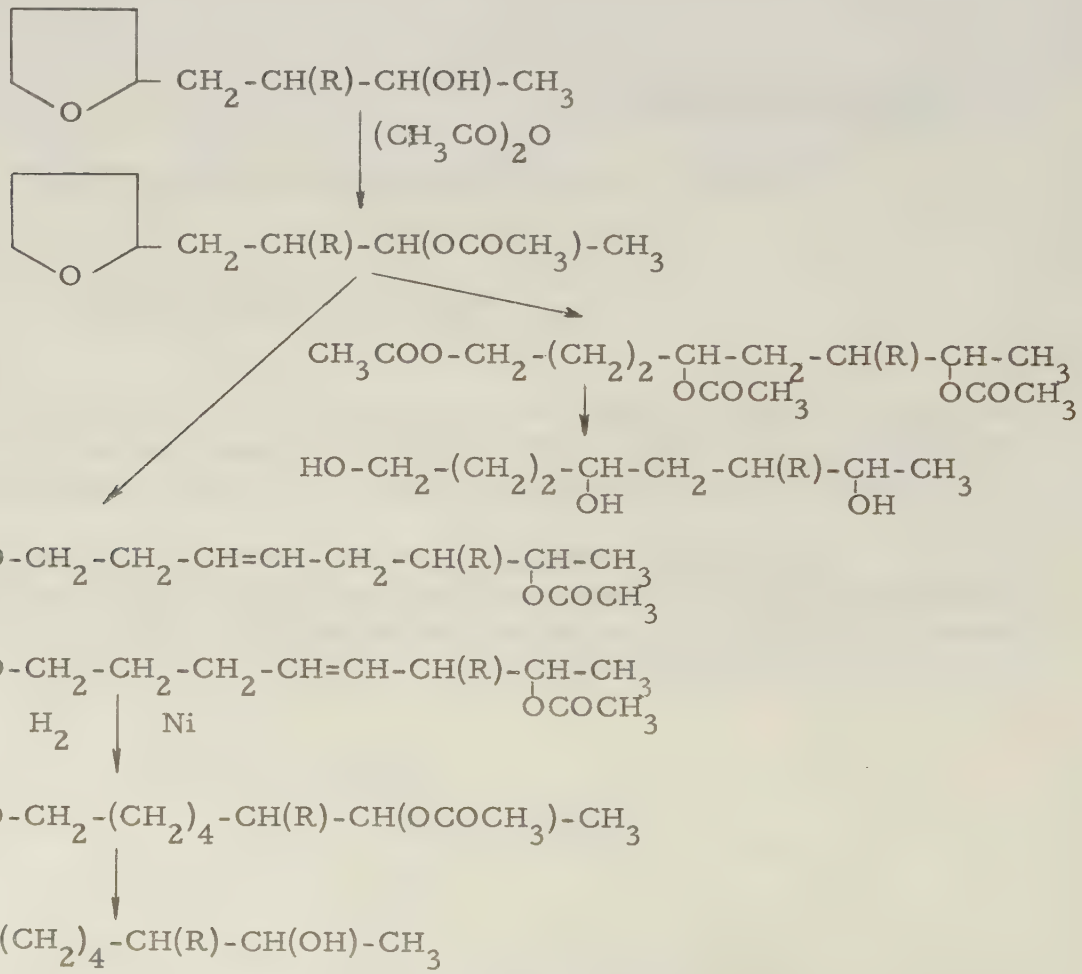


$$\longrightarrow \quad CH_3COO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OCOCH_3$$

$$(CH_2)_2\text{-}CH_2OH$$

Nos expériences ont confirmé les données de la littérature. En effet, avec R = H, nous avons pu isoler à la fois le diacétate éthyléniques et le triacétate. Mais, avec R = CH_3, nous avons obtenu uniquement le diacétate éthylénique, le triacétate existant sous forme de traces non isolables.

N'ayant pas assez de produit pour pouvoir déterminer la place de la double liaison, nous avons hydrogéné les produits éthyléniques. L'alcoolyse des diacétates ou triacétates permettant d'opérer avec très peu d'eau, nous a permis d'isoler avec de bons rendements les polyols correspondants.



$$CH_2\text{-}CH(R)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$$

$$\downarrow (CH_3CO)_2O$$

$$CH_2\text{-}CH(R)\text{-}CH(OCOCH_3)\text{-}CH_3$$

$$CH_3COO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH(OCOCH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH(R)\text{-}CH(OCOCH_3)\text{-}CH_3$$

$$\downarrow$$

$$HO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH(R)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$$

$$CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH(R)\text{-}CH(OCOCH_3)\text{-}CH_3$$

$$CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(R)\text{-}CH(OCOCH_3)\text{-}CH_3$$

$$\xrightarrow[Ni]{H_2}$$

$$CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH(R)\text{-}CH(OCOCH_3)\text{-}CH_3$$

$$\downarrow$$

$$HO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH(R)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$$

B - PARTIE EXPERIMENTALE

Action de l'anhydride acétique sur l'α-tétrahydrofuryl-1 butanol-3

On chauffe dans une bombe en acier inoxydable 32 g d'alcool (0,23 mole) et 50 g d'anhydride acétique (0,49 mole) en présence de 0,1 g de chlorure de zinc fraîchement fondu. Après 13 heures à 210-215°, on obtient un liquide noir difficile à traiter. On peut reprendre à l'eau et éliminer les produits acides en lavant au bicarbonate. Il est plus simple de reprendre à l'éther, laver par 20 ml d'eau pour enlever le chlorure de zinc, sécher sur sulfate de sodium et distiller.

Après avoir éliminé l'acide acétique et son anhydride en excès, on obtient en tête (E_{14} = 115-120°) l'acétate de l'alcool : 10,5 g.

La fraction intermédiaire : 19,3 g E_{14} = 120° à $E_{0,5}$ = 127°, contient le diacétate éthylénique.

On recueille enfin : 13,8 g de triacétate, $E_{0,5}$ = 127,5°-128° ; Rendement 21 %.

Acetoxy-2 α-tétrahydrofuryl-4 butane $C_{10}H_{18}O_3$

Liquide, E_{13} = 113,5° - 114,5° ; d_4^{25} = 0,986 ; n_D^{25} = 1,4388 ; R.M. Calc. 49,48 ; Obs. 49,60.

Analyse : $C_{12}H_{18}O_3$, Calc. % : C 64,49 H 9,74
Tr. 64,80 9,47.

Diacétoxy-1,7 octène-3 (ou -4) $C_{12}H_{20}O_4$

Obtenu par deux rectifications des fractions intermédiaires.

Liquide, E_1 = 99° ; d_4^{25} = 0,992 ; n_D^{25} = 1,442 ; R.M. Calc. 60,46 ; Obs. 60,82 . Décolore l'eau de brome.

Analyse : $C_{12}H_{20}O_4$, Calc. % : C 63,13 H 8,83
Tr. 63,43 8,65.

Triacétoxy-1,4,7 octane $C_{14}H_{24}O_6$

Liquide visqueux, E_1 = 131-133 ° ; $E_{2,5}$ = 152° ; d_4^{25} = 1,050 ; n_D^{25} = 1,4402.

Analyse : $C_{14}H_{24}O_6$, Calc. % : C 58,31 H 8,39
Tr. 58,25 8,30.

Hydrogénation du diacétoxy-1,7 octène-3 (ou -4)

11 g de diacétate en solution dans 60 ml d'éthanol absorbent 1,2 l d'hydrogène en 75 minutes en présence de 1,5 g de nickel de Raney (théorie : 1,08 l). On recueille à la distillation 8,9 g de produit saturé à 101° sous 1,5 mm. Rendement 80 %.

Diacétoxy-1,7 octane $C_{12}H_{22}O_4$

Liquide, $E_{1,5} = 101°$; $d_4^{25} = 0,978$; $n_D^{25} = 1,4318$; R.M. Calc. 60,92 ; Obs. 60,98.

Analyse : $C_{12}H_{22}O_4$, Calc. % : C 62,58 H 9,63
Tr. 62,64 9,42.

Alcoolyse du diacétoxy-1,7 octane.

On chauffe à reflux pendant 10 heures, 8 g de diacétate en solution dans 100 g de méthanol en présence de 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après neutralisation par la soude normale, on sèche sur sulfate de sodium. Nous obtenons ainsi 4,9 g de diol à 123° sous 2 mm. Rendement 96 %.

Octanediol-1,7 $C_8H_8O_2$

Liquide visqueux, $E_2 = 123°$; $E_{3,5} = 146°$; $d_4^{25} = 0,942$; $n_D^{25} = 1,4555$; R.M. Calc. 42,19 ; Obs. 42,20.

Analyse : $C_8H_{18}O_2$, Calc. % : C 65,71 H 12,41
Tr. 65,69 12,30.

Alcooylse du triacétoxy-1,4,7 octane.

En chauffant à reflux dans les mêmes conditions 24 g de triacétate dans 100 g de méthanol, nous avons isolé 11 g de triol, $E_1 = 142\text{-}43°$. Rendement : 82 %.

Octanetriol-1,4,7 $C_8H_{18}O_3$

Liquide très visqueux, $E_1 = 142\text{-}43°$; $n_D^{25} = 1,4515$; $d_4^{25} = 1,046$.

Analyse : $C_8H_{18}O_3$, Calc. % : C 59,23 H 11,18
Tr. 59,71 11,13.

Action de l'anhydride acétique sur l'α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanol-3.

27 g d'alcool chauffés 14 heures à 210-15° en présence de 45 g d'anhydride acétique et 0,1 g de chlorure de zinc fournissent après le même traitement :

-E_2 = 80° , 17,2 g acétate de l'alcool

-E_2 = 81-140°, contenant en majorité le diacétate éthylénique

-Un très faible résidu contenant sans doute le triacétate.

Acétoxy-3 α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butane $C_{13}H_{20}O_3$

Liquide, E_{11} = 120-122° ; d_4^{25} = 0,965 ; n_D^{25} = 1,4420 ; R.M. Calc. 54,10 ; Obs. 54,84.

I.S. Calc. 280,5 ; Obs. 280 et 280,5.

Diacétoxy-1,7 méthyl-6 octène-3 (ou -4) $C_{13}H_{22}O_4$

La rectification de la seconde fraction permet d'isoler une fraction : $E_{2,5}$ = 114°5-115°5 qui décolore facilement l'eau de brome.

Liquide, $E_{2,5}$ = 114°5-115°5 ; d_4^{25} = 0,990 ; n_D^{25} = 1,4445 ; R.M. Calc. 65,07 ; Obs. 65,03 ; I.S. Calc. 463,6 ; Obs. 462,1 et 460,3.

Hydrogénation du diacétoxy-1,7 méthyl-6 octène-3 (ou -4).

13 g de diacétate en solution dans 60 ml d'éthanol en présence de 2 g de nickel de Raney absorbent 1,1 l d'hydrogène (théorie : 1,20 l). Après traitement habituel, on isole 7,3 g de produit saturé : E_2 = 110-110°5 ; Rendement : 55 %.

Diacétoxy-1,7 méthyl-6 octane $C_{13}H_{24}O_4$

Liquide, E_2 = 110-110°5 ; d_4^{25} = 0,980 ; n_D^{25} = 1,459 ; R.M. Calc. 65,54 ; Tr. 65,34 ; I.S. Calc. 459,8 ; Obs. 457 et 456.

Alcoolyse du diacétoxy-1,7 méthyl-6 octane

Le même mode opératoire avec 6,5 g de diacétate et 100 ml de méthanol nous a fourni 3,5 g de diol à 128° sous 3,5 mm. Rendement 82 %.

Méthyl-6 octanediol-1,7 $C_9H_{20}O_2$

Liquide visqueux, $E_{3,5} = 128°$; $d_4^{25} = 0,953$; $n_D^{25} = 1,4638$;
R.M. Calc. 46,81 ; Obs. 46,20.

Analyse : $C_9H_{20}O_2$, Calc. % : C 67,45 H 12,58
Tr. 67,44 12,79.

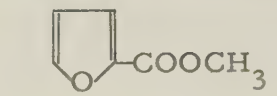
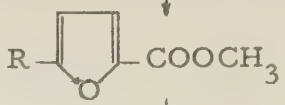
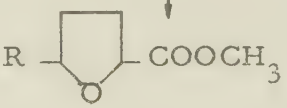
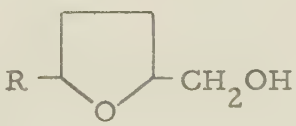
DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA DESHYDRATATION CATALYTIQUE DE QUELQUES ALCOYL-5 TETRAHYDROFURYLCARBINOLS.

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DES ALCOYL-5 TETRAHYDROFURYLCARBINOLS.

Nous avons résumé dans le Tableau III les deux voies adoptées pour la préparation des alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols.

R = CH_3	R = C_3H_7(iso), C_4H_9(tert.) C_5H_{11}(tert.)
CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH=CH_2	
CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2Cl	
CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2OH	
CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2OH	

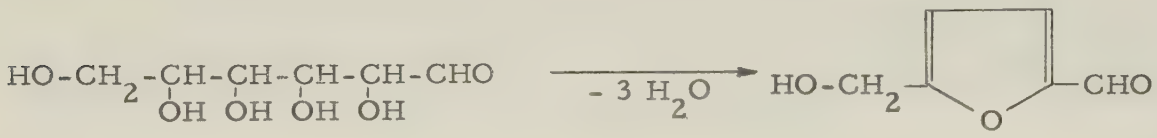
Nous avons divisé ce chapitre en deux parties correspondant à chacune des méthodes employées.

PREMIERE PARTIE.

SYNTHESE DU METHYL-5 TETRAHYDROFURYLCARBINOL.

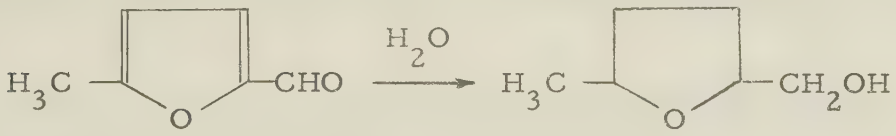
Si l'alcool tétrahydrofurfurylique est très facilement accessible, il n'en est plus de même lorsqu'on aborde ses homologues substitués en position 5. On peut cependant parvenir au méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol en partant d'une matière première naturelle, en particulier d'un sucre de même condensation en carbone.

HAWORTH et JONES (31) ont préparé le formyl-5 furylcarbinol en déshydratant du glucose par l'acide oxalique en autoclave :



Il est commode de réduire la fonction aldéhyde en groupement méthyle et de saturer ensuite le noyau furannique.

La distillation du rhamnose en présence d'acide sulfurique (32) conduit au méthyl-5 furfural qu'il suffirait d'hydrogéner :



LENTH et DUPUIS (33) ont obtenu de faibles quantités de méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol au cours de l'hydrogénolyse de certains sucres, en présence d'oxydes métalliques. Ces auteurs supposent qu'il proviendrait de la déshydratation de l'hexanetriol-1, 2, 5.

ZARTMAN et ADKINS (34) ont en effet isolé l'hexanetriol-1, 2, 5 et l'hexanetétrol-1, 2, 5, 6 dans des conditions identiques.

Abandonnant la méthode de HAWORTH et JONES, nous avons effectué la synthèse totale du méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol en déshydratant l'hexanetriol-1, 2, 5, obtenu par la méthode de COLONGE et CLERC (35) (Tableau III).

La chlorhydrine de l'allylacétone a été préparée par le procédé de COLONGE et CUMET (36) où l'acide hypochloreux est libéré de l'hypochlorite de sodium par le phosphate monopotassique :

$$ClONa + PO_4KH_2 \longrightarrow ClOH + PO_4KNaH$$

Pour améliorer le rendement de l'opération, nous n'avons pas isolé cette chlorhydrine et nous l'avons hydrolysée directement en hexanediol-1, 2 one-5.

L'hydrogénation catalytique de ce cétodiol conduit aisément à l'hexanetriol-1, 2, 5 lui-même facilement déshydratable en méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol par l'acide phosphorique concentré.

Cette déshydratation n'avait pas été abordée par CLERC ; les résultats obtenus confirment l'hypothèse de LENTH et DUPUIS énoncée plus haut.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Obtention de l'allylacétone

Nous l'avons préparée en suivant la méthode précédemment utilisée par COLONGE et LAGIER (37) : réaction du chlorure d'allyle avec l'allylacétate d'éthyle sodé, puis saponification et décarboxylation de l'allylacétylacétate d'éthyle.

A partir de 20 moles d'acétylacétate d'éthyle, nous avons obtenu 8, 5 moles d'allylacétone, E_{750} = 129-130°, soit un rendement de 42, 5 %.

Chlorhydrine de l'allylacétone

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + ClOH \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2Cl$$

On place dans un ballon de 2 litres 98 g d'allylacétone (1 mole) et 170 g de phosphate monopotassique (excès de 30 %) en solution dans 350 ml d'eau. Au mélange agité et refroidi à 0°, on ajoute en 2 heures, 470 ml d'une solution d'hypochlorite de sodium à 2,23 mole/l (5 % d'excès).

L'agitation est maintenue pendant 30 minutes avant de détruire l'excès d'hypochlorite par du bisulfite de sodium. La masse réactionnelle est ensuite filtrée sur buchner, le gâteau minéral est lavé à l'éther, la couche aqueuse est extraite par trois portions de 100 ml d'éther.

On obtient ainsi 138 g de produit brut coloré en brun.

Saponification de la chlorhydrine

$$2\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{CO_3K_2} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$$

Le résidu de l'opération précédente est chauffé à reflux pendant trois heures avec 75 g de carbonate de potassium dans 600 ml d'eau; on obtient rapidement une seule phase. Après neutralisation, l'eau est chassée sous vide. Le résidu est repris à l'alcool et on distille la solution alcoolique.

Nous avons isolé de cette façon 54 g de cétodiol, E_7 = 155-157° , soit un rendement de 41 %.

La distillation est gênée par une décomposition importante vers la fin. Le résidu noir contient des quantités notables de chlore, ce qui tendrait à prouver l'existence du dérivé dichloré peu stable car la chlorhydrine non saponifiée passerait avant le cétodiol.

En évitant d'isoler la chlorhydrine, nous avons fait passer le rendement de cette opération de 25 à 40 % environ.

Hydrogénation de l'hexanediol-1,2 one-5

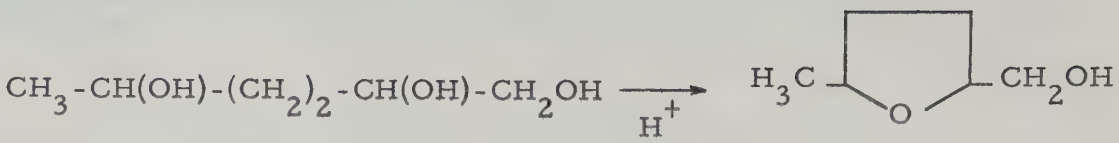
$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2OH \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3OH$$

50 g de cétodiol en solution dans 150 ml d'éthanol, en présence de 10 g de nickel de Raney absorbent 8,4 l d'hydrogène en 4 heures (théorie 8,5 l). La distillation fournit 40,5 g de triol, E_2 = 148°, soit un rendement de 80 %.

Triester para-nitrobenzoïque - F = 149° (benzène - bain de mercure).

CLERC (35) indique : F = 150°.

Déshydratation de l'hexanetriol-1, 2, 5



A 37 g de triol (0, 276 mole), on ajoute 80 ml d'acide phosphorique à 60° Bé (85 %). Le mélange est chauffé au bain-marie bouillant pendant 6 h. On neutralise alors l'acide par du carbonate Solvay, puis on sature de carbonate de potassium. La couche organique est décantée, on extrait la couche aqueuse par 6 portions de 60 ml d'éther. La solution éthérée est séchée sur carbonate de potassium.

Nous avons recueilli à la distillation la fraction E_{11} = 70-73°, pesant 23, 2 g, soit un rendement de 72 %.

Méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol $C_6H_{12}O_2$

Liquide, soluble dans l'eau, E_{12} = 72° ; d_4^{25} = 0, 995 ; n_D^{25} = 1, 4445 ; R.M. Calc. 30, 87 ; Obs. 31.

LENTH et DUPUIS (33) indiquent : E_{750} = 177-8° ; d_{25}^{25} = 1, 037.

Analyse : $C_6H_{12}O_2$, Calc. % : C 62, 04 H 10, 41
Tr. 62, 09 10, 30.

Ester dinitro-3, 5 benzoïque - Fines aiguilles blanches, F = 79° (éthanol - bain de mercure).

Analyse : $C_{13}H_{14}O_7N_2$, Calc. % : N 9, 03 ; Tr. 8, 81.

DEUXIEME PARTIE.

APPLICATION DE LA METHODE D'ALCOYLATION DE FRIEDEL ET CRAFTS A LA PREPARATION DES ALCOYL-5 TETRAHYDROFURYLCARBINOLS.

L'alcoylation du pyromucate de méthyle par un halogènure d'alcoyle ($n > 2$), en présence de chlorure d'aluminium nous a fourni les alcoyl-5 pyromucates de méthyle, hydrogénables catalytiquement en tétrahydropyromucates de méthyle.

Réduits par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, ces deux familles d'esters conduisent respectivement aux alcoyl-5 furylcarbinols et aux alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols.

Nous avons ainsi préparé les alcools avec R = C_3H_7 (iso), C_4H_9 (tert.), et C_5H_{11} (tert.).

Après un rappel des résultats enregistrés dans l'alcoylation du noyau furannique par la méthode de Friedel et Crafts, nous étudierons séparément chacune des condensations que nous avons effectuées.

A - APPLICATION DE LA REACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS A L'ALCOYLATION DU NOYAU FURANNIQUE.

La méthode d'alcoylation ou d'acylation de Friedel et Crafts est généralement considérée comme propre aux composés aromatiques c'est à dire à structure benzénique. De nombreux travaux ont montré qu'elle était également applicable à des hétérocycles comme le furanne et le thiofène et principalement aux dérivés α-substitués du furanne.

La nitration, la bromuration et la sulfonation de ce dernier ont permis de constater qu'il possédait un caractère aromatique plus prononcé que le benzène, le toluène ou même l'anisole (38).

Les résultats obtenus dans l'application de la réaction de Friedel et Crafts au furanne confirment cette analogie de propriétés. En effet, si le benzaldéhyde réagit très mal avec le chlorure d'isopropyle en présence de chlorure d'aluminium, l'opération est aisément réalisée avec le furfural (39). De même, si le benzoate de méthyle ne se condense pas avec les halogénures d'alcoyles, le pyromucate de méthyle est facilement alcoylable.

Nous rappellerons les principaux résultats enregistrés avec le furfural et l'acide pyromucique ou certains de ses esters.

GILMAN et CALLOWAY (40) ont montré les premiers ce caractère super-aromatique en alcoylant des esters, acides, cétones et aldéhydes furanniques. L'alcoylation du pyromucate de méthyle effectuée dans le sulfure de carbone n'a pas donné de résultats probants avec les halogénures de méthyle et d'éthyle. Avec les halogénures supérieurs, ils ont remarqué des isomérisations. Ce phénomène était prévisible car il est général lorsqu'on traite un halogénure d'alcoyle ou une oléfine par le chlorure d'aluminium en présence ou non d'un hydrocarbure benzénique.

Nous avons consigné leurs résultats dans le tableau suivant où "Fu" représente le noyau furannique du pyromucate de méthyle

Halogénure	Produit obtenu	Rendement
n-Pr-Cl	i-Pr-Fu-$COOCH_3$	48
i-Pr-Cl	"	42
n-Bu-Cl	t-But-Fu-$COOCH_3$	45
i-Bu-Br	"	66
sec-Bu-Br	"	1,6
t-Bu-Br	"	46
n-Am-Cl	Am-Fu-$COOCH_3$	31
n-Hex-Cl	Hex-Fu-$COOCH_3$	57

Le radical se fixe en position 5 et cette structure a été prouvée. Ces auteurs supposent que les radicaux amyle et hexyle sont ramifiés.

REICHSTEIN, ROSENBERG et EBERHARDT (41), puis WILLARD et HAMILTON (44) obtiennent le tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle par action du chlorure de butyle tertiaire toujours dans le sulfure de carbone.

Jusqu'ici la réaction semble se produire normalement, l'isomérisation étant prévisible et facilement explicable.

GILMAN et BURTNER (39) ont alcoylé le bromo-5 pyromucate de méthyle ; avec les halogènures de n, iso et tertiobutyle, ils ont toujours obtenu le bromo-5 tertiobutyl-4 pyromucate de méthyle. Par contre, les chlorures de n-amyle, bromures de n-hexyle et de n-octadécyle donnent le même produit anormal : le bromo-5 tertiobutyl-4 pyromucate de méthyle.

GILMAN et TURK (42) observent le même phénomène. Ils constatent en outre que le bromure de n-amyle réagissant sur le bromo-5 pyromucate de méthyle fournit le tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle. En faisant varier les conditions réactionnelles, il leur fut possible d'obtenir, soit un mélange de tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle et de tertiobutyl-4 bromo-5 pyromucate de méthyle, soit ce dernier exclusivement. La présence de chlorure ferrique dans le chlorure d'aluminium semble être la cause de cette réaction de remplacement.

L'alcoylation du bromo-4 pyromucate de méthyle par le chlorure de n-amyle fournit le tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle. L'atome de brome est enlevé et la coupure-transposition a toujours lieu.

En vue d'en éclaircir le mécanisme, ces auteurs ont généralisé la réaction du bromo-5 pyromucate d'éthyle avec différents halogénures. Dans tous

les cas, ils obtiennent uniquement le tertiobutyl-4 bromo-5 pyromucate d'éthyle, avec les rendements suivants :

n-Bu-Cl	26
t-Bu-Br	15
n-Am-Cl	15
t-Am-Cl	6
i-Am-Br	20
n-Am-I	25

n-hex-Cl	20
n-hex-Br	6
n-$C_{12}H_{25}Br$	13
n-$C_{16}H_{33}Br$	20
n-$C_{18}H_{37}Br$	46
n-$C_{18}H_{37}Br$	46

Il y a évidemment coupure du radical lors de la réaction et ces auteurs ont mis en évidence le butane et l'isobutane dans les gaz issus de la condensation.

Halogénure	% isobutane	% butane calculé sur l'halogénure
n-Am-Cl	8,2	5,7
n-$C_{18}H_{37}Br$	32	7

Ils n'ont pas pu identifier de fragments légers comme des halogénures de méthyle que l'on s'attendrait à trouver en particulier avec le chlorure d'amyle.

HURD et OLIVER (43) ont mesuré l'ampleur de la transposition lors de la condensation du bromure de butyle secondaire sur le pyromucate de méthyle. L'étude comparative des spectres infra-rouges des alcoylfurannes obtenus après saponification et décarboxylation donne 43 % de dérivé tertiaire et 57 % de dérivé secondaire.

Le furfural est également le siège de réactions anormales. L'alcoylation par le chlorure d'isopropyle a permis à GILMAN et BURTNER (39) d'isoler l'isopropyl-4 furfural. Par contre, avec les halogénures de butyle et d'amyle, le radical occupe la position 5 avec isomérisation du radical mais sans coupure.

Supposant une isomérisation lors de la condensation avec le bromure d'isopropyle, ces auteurs ont soumis l'isopropyl-5 furfural à l'action du chlorure d'aluminium. Ils n'ont pas pu mettre en évidence un déplacement du radical au cours de l'opération.

Nous signalerons enfin les travaux de PRICE et Collaborateurs (45, 46, 47) sur les réactions de l'acide pyromucique avec des composés aromatiques.

B - CONDENSATION DU BROMURE D'ISOPROPYLE AVEC LE PYROMUCATE DE METHYLE.

PARTIE THEORIQUE

Choix de l'halogènure.

Désireux d'éviter toute isomérisation, nous avons utilisé l'halogénure le plus ramifié pour une condensation en carbone donnée.

Choix du solvant.

Les essais préliminaires dans le sulfure de carbone ont fourni des résultats décevants. Toutes les fractions contiennent en effet des traces de soufre organique responsable de l'odeur désagréable des produits obtenus. Nous avons seulement caractérisé la présence de soufre dans les fractions principales sans chercher à isoler de composé défini. On pourrait être en présence de thioesters déjà rencontrés par GILMAN (40) et dus à la réaction du pyromucate de méthyle avec le sulfure de carbone. Cette formation est comparable à celle notée par JÖRG (48) en série benzénique :

$$R\text{-}H + CS_2 \xrightarrow[AlCl_3]{} R\text{-}C(=S)\text{-}SH$$

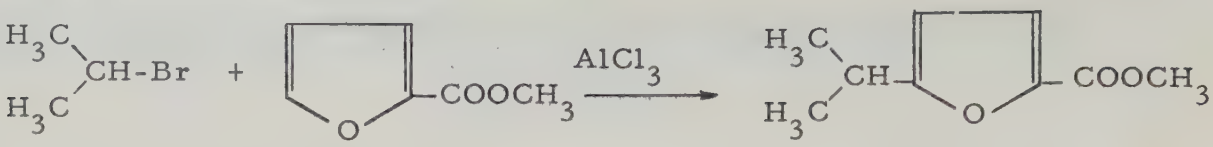
GILMAN et TURK (42) ont essayé le nitrobenzène, le chlorobenzène et enfin le tétrachloréthane symétrique après avoir rencontré les mêmes difficultés que nous. Le dichloréthane symétrique, peu coûteux et ininflammable, nous a permis d'obtenir des produits beaucoup plus purs dans de meilleures conditions de travail.

Etude de la réaction de condensation

Après avoir essayé en vain de condenser le propène avec le pyromucate de méthyle suivant l'équation :

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + \text{(furan-2-COOCH}_3\text{)} \xrightarrow[AlCl_3]{HCl} \text{(furan-2-CH(CH}_3\text{)}_2\text{-COOCH}_3\text{)}$$

en présence de chlorure d'aluminium, nous avons effectué la condensation avec le bromure d'isopropyle

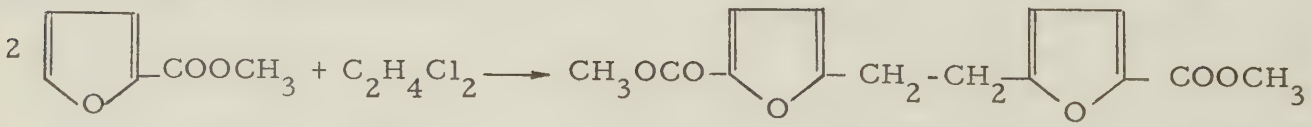


La distillation du produit brut dans un ballon de Vigreux ne fournit aucun palier. L'analyse chromatographique en phase gazeuse montre la présence de trois corps, l'un d'eux étant du pyromucate de méthyle. Nous avons pu les séparer en utilisant une colonne de distillation à bande tournante. Nous avons ainsi obtenu une première fraction d'isopropyl-5 pyromucate de méthyle qui fournit, par saponification, l'acide isopropyl-5 pyromucique, F = 64°, en accord avec GILMAN (40).

Une seconde fraction de point d'ébullition plus élevé, plus visqueuse et moins dense que l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle est ensuite recueillie. Les mesures de masse moléculaire, d'indice de saponification et l'analyse quantitative permettent de lui attribuer la formule : $C_{12}H_{18}O_3$. Cette formule correspond à un di-isopropylpyromucate de méthyle, le deuxième radical étant vraisemblablement en position 4.

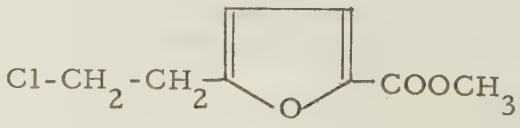
Les résidus ont déposé après plusieurs mois un produit cristallisé pour lequel l'analyse quantitative, la mesure de l'indice de saponification et de la masse moléculaire conduisent à la formule brute $C_{15}H_{16}O_6$.

La réaction du dichloréthane sur le pyromucate de méthyle suivant l'équation :



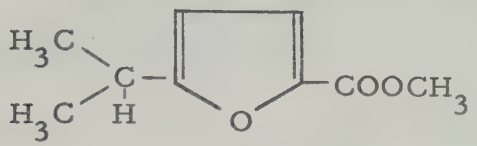
donnerait $C_{14}H_{14}O_6$. Nous avons d'ailleurs essayé cette condensation et après distillation des fractions légères, le résidu a été ensemencé du produit inconnu. Nous n'avons obtenu aucune cristallisation.

On devrait en outre pouvoir caractériser l'ester chloré :

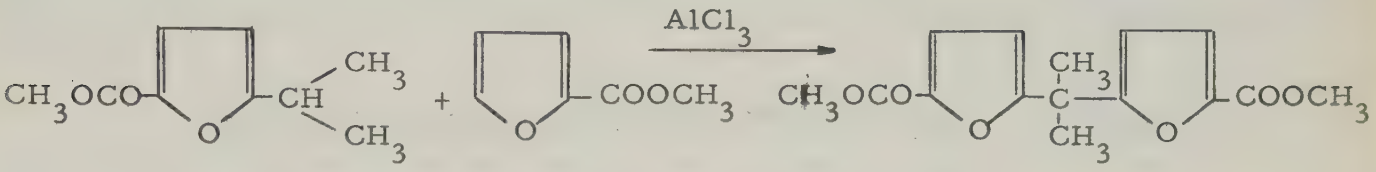


bouillant plus haut que l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle. Or, nous n'avons pas retrouvé de chlore dans les fractions supérieures, ni dans les résidus. La réaction du dichloréthane est donc à exclure.

Les résidus des autres condensations n'ont laissé déposer aucun produit solide, même ensemencés avec le produit inconnu. Nous attribuons donc sa formation à la structure particulière de l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle, porteur d'un atome d'hydrogène en α du noyau furannique :

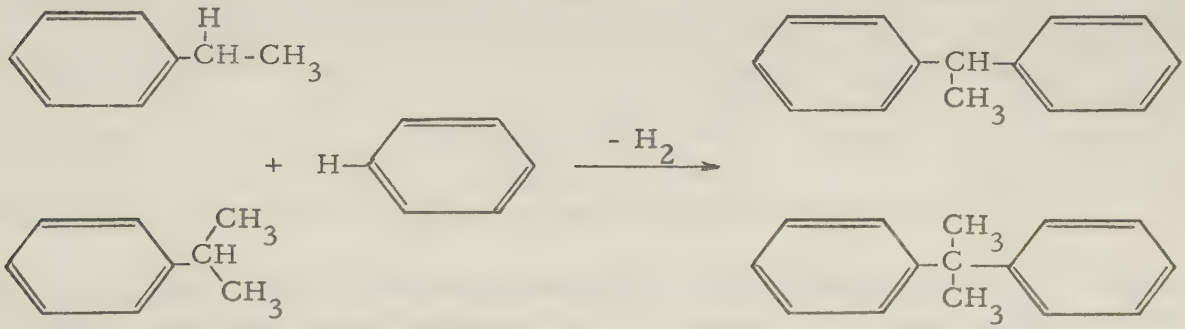


Nous avons été amené à supposer la formation d'un propane disubstitué selon l'équation :

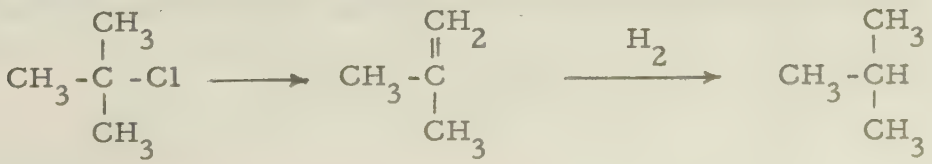


Ayant repris l'expérience dans les mêmes conditions, mais en l'absence de bromure d'isopropyle, nous avons pu extraire des résidus un produit présentant sensiblement le même point de fusion (136° au lieu de 133-134°) N'ayant pu le recristalliser plus d'une fois, nous en avons fait le spectre infrarouge. Celui-ci correspond exactement avec le spectre du produit obtenu dans la condensation normale.

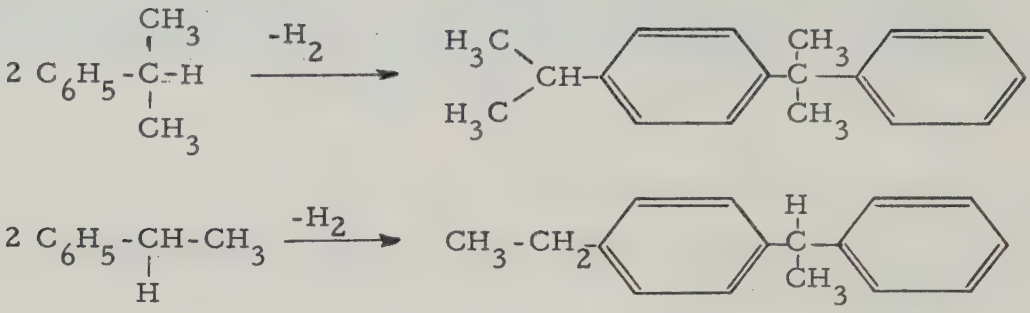
Une réaction analogue a été observée par SCHNEIDER (49) en série benzénique. La réaction de l'éthylbenzène ou de l'isopropylbenzène avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium et de chlorure de tertiobutyle fournit de l'isobutane et le diphényl-1, 1 éthane ou le diphényl-2, 2 propane en petites quantités :



Le chlorure de tertiobutyle jouerait partiellement le rôle d'accepteur d'hydrogène, après avoir perdu une molécule d'acide chlorhydrique :



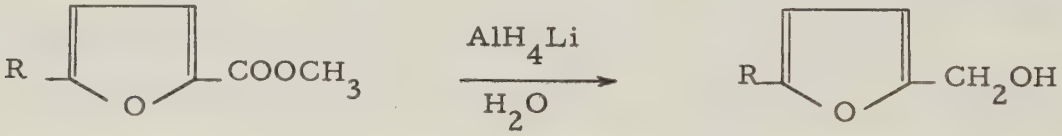
En l'absence de benzène, l'auteur observe la formation d'un dimère suivant l'équation :



Propriétés et emploi de l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle

L'isopropyl-5 pyromucate de méthyle et, en général, tous les alcoyl-5 pyromucates de méthyle que nous avons obtenus, sont beaucoup plus stables à la lumière que le pyromucate de méthyle.

L'influence de la substitution se retrouve également chez les alcoyl-5 furylcarbinols préparés suivant l'équation :



Nous avons noté une réfraction moléculaire très supérieure à la théorie ; nous avons en effet un système de trois doubles liaisons conjuguées :

L'hydrogénation du noyau furannique fait cesser cette exaltation.

Hydrogéné suivant la méthode de PAUL (54), l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle conduit à l'isopropyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle. L'absorption d'hydrogène est cependant plus lente que pour le pyromucate d'éthyle. Cette constatation est valable pour toutes les autres séries.

La réduction des tétrahydropyromucates s'effectue très facilement grâce à l'aluminohydrure de lithium et nous avons obtenu ainsi l'isopropyl-5 tétrahydrofurylcarbinol avec un excellent rendement.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation du pyromucate de méthyle

Cet ester est obtenu en chauffant pendant 6 heures 224 g d'acide pyromucique (2 moles) avec 200 g de méthanol (6 moles) dans 600 ml de benzène en présence de 60 g d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on lave à l'eau, puis au carbonate de sodium pour éliminer l'acide pyromucique en excès. La récupération de l'acide contenu dans les eaux de lavage porte le rendement de 80 à 85 %.

Signalons que l'estérification d'un acide moins pur provenant de l'oxydo-réduction du furfural suivant la méthode d'Organic Syntheses (55) ne fournit qu'un rendement de 65 %.

Pyromucate de méthyle : $C_6H_6O_3$

Liquide, $E_{21} = 84°$; $d_4^{25} = 1,176$; $n_D^{25} = 1,4860$, en accord avec GENNARI (56).

CONDENSATION DU BROMURE D'ISOPROPYLE AVEC LE PYROMUCATE DE METHYLE.

A 1 mole de pyromucate de méthyle (126 g) dans 350 ml de dichloréthane anhydre et 200 g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé, on ajoute en 1 heure, 123 g de bromure d'isopropyle (1 mole). La température est maintenue entre 0° et 5° en agitant le mélange réactionnel. On laisse ensuite la température remonter en maintenant l'agitation pendant deux heures. Le dégagement d'acide bromhydrique commence 30 minutes environ après la fin de l'addition.

Après 15 h de repos, le liquide brun est traité par 500 g de glace pilée; l'hydrolyse est fortement exothermique. On lave la couche aqueuse par deux portions de 100 ml de dichloréthane. Les extraits réunis sont lavés avec 50 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium, puis avec 50 ml d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. A neutralité, la solution passe du brun au jaune orangé. On lave ensuite à l'eau saturée de sel puis on sèche en agitant avec du sulfate de sodium.

La distillation sous 15 mm fournit une première fraction ; $E_{15} = 65$-$85°$, pesant environ 10 g ; on recueille ensuite un mélange d'esters de 85 à 125° (105 à 115 g).

Nous avons redistillé cette fraction dans une colonne à bande tournante de 100 cm de longueur et 0,5 cm de diamètre à une vitesse de 2500 t/m.

161 g de produit impur ont permis d'isoler sous 8,5 mm :

E = 57-61°	:	30 g	pyromucate de méthyle
E = 61-91°	:	13 g	fraction intermédiaire
E = 91-93°	:	59,5 g	isopropyl-5 pyromucate de méthyle. Rdt 24%
E = 93-110°	:	29,5 g	fraction intermédiaire.
E = 110,5-111°	:	20 g	diisopropyl pyromucate de méthyle. Rdt 6,5%

Isopropyl-5 pyromucate de méthyle $C_9H_{12}O_3$

Liquide incolore, jaunit très lentement à la lumière., E_{21} = 111-112° ; d_4^{25} = 1,060 ; n_D^{25} = 1,4835 ; R.M. Calc. 43,92 ; Obs. 45,26.

GILMAN et CALLOWAY (40) indiquent E_{20} = 110-112° ; d_{25}^{25} = 1,076 ; n_D^{25} = 1,4851.

Analyse : $C_9H_{12}O_3$, Calc. % : C 64,27 H 7,19
Tr. 64,49 7,14.

Acide isopropyl-5 pyromucique $C_8H_{10}O_3$

Obtenu par saponification de l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle.

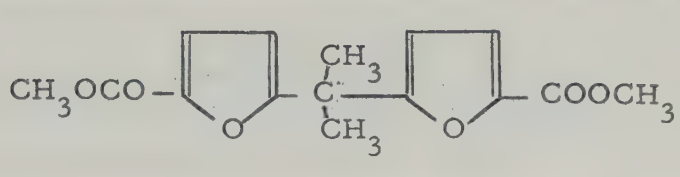
Solide blanc, F = 64° (eau-éthanol), GILMAN et CALLOWAY (40) indiquent : 65-6°.

Diisopropyl-4,5 pyromucate de méthyle $C_{12}H_{18}O_3$

Liquide incolore, légèrement visqueux, très stable à la lumière. $E_{4,5}$ = 104° ; n_D^{25} = 1,481 ; d_4^{25} = 0,996 ; R.M. Calc. 57,78 ; Obs. 59,82. I.S. Calc. 267,1 ; Obs. 269 et 265,5.

Analyse : $C_{12}H_{18}O_3$, Calc. % : C 68,54 H 8,63
Tr. 68,42 8,38.

Bis (α-furométhoxy)-2, 2 propane $C_{15}H_{16}O_6$



Les résidus visqueux obtenus après une première distillation dans un ballon de Vigreux laissent déposer au bout de quelques mois un solide cristallisé peu soluble dans l'éther. Ces résidus sont repris à l'éther et les cristaux séparés sont lavés plusieurs fois avec le même solvant.

Fins cristaux blancs, F = 133-4° (éthanol-tube scellé).

Analyse : $C_{15}H_{16}O_3$, Calc. % : C 61,64 H 5,52
Tr. 61,98 5,50.

Bis(α-furoïque)-2, 2 propane $C_{13}H_{12}O_6$

Ce diacide est obtenu par saponification du diester précédent.

Solide blanc, F = 241° (eau - éthanol - tube scellé).

Analyse : $C_{13}H_{12}O_6$, Calc. % : C 59,09 H 4,58
Tr. 59,02 4,55.

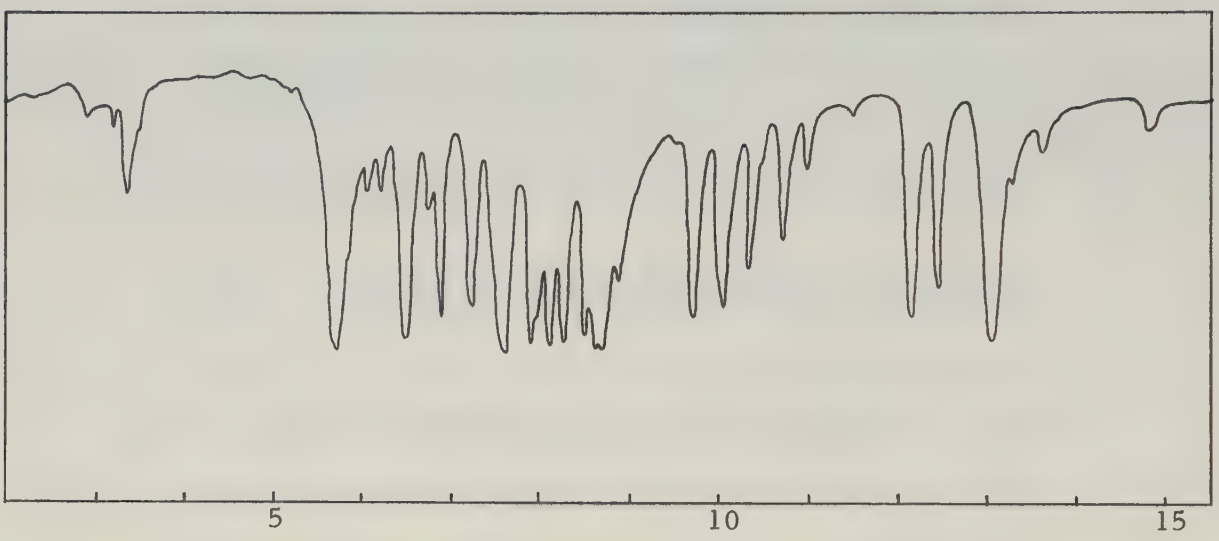
Réaction de l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle avec le pyromucate de méthyle.

20 g d'isopropyl-5 pyromucate de méthyle sont mis en contact avec 15 g de pyromucate de méthyle (0, 12 mole) dans 100 ml de dichloréthane sec, en présence de 30 g de chlorure d'aluminium. L'opération est effectuée à 0° en ajoutant le catalyseur par petites portions. Il n'y a pas d'évolution de température appréciable. Après le traitement habituel, on recueille le résidu de la distillation. La pâte visqueuse brune est épuisée à l'éther de pétrole 30-60° à chaud. La solution obtenue est laissée un mois à la glacière ; une faible quantité de produit cristallise lentement sur les parois du récipient. Après avoir décanté l'éther de pétrole, les cristaux sont lavés à l'éther ordinaire à froid pour éliminer les traces de résidu qui ont précipité. Après une recristallisation dans l'alcool à 95° G. L., les cristaux fondent à 136° (le produit obtenu précédemment fond à 133-4°).

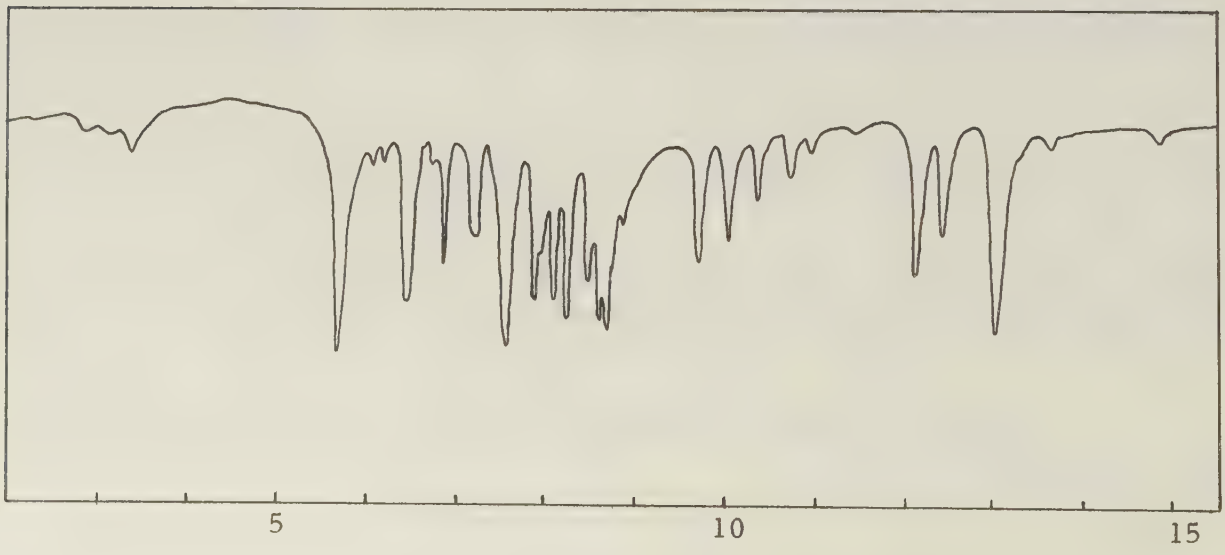
Nous représentons ci-après les spectres infra-rouge des deux produits que nous avons obtenus.

BIS (α-FUROMETHOXY)-2, 2 PROPANE

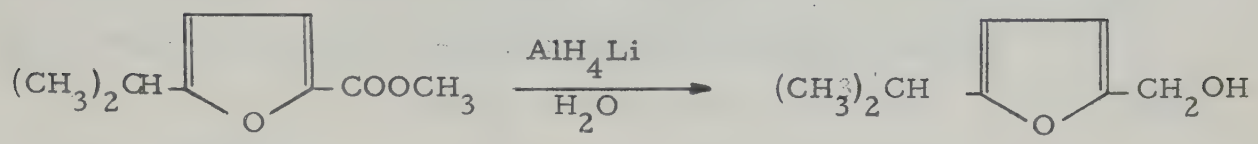
(obtenu dans la condensation normale).



Produit obtenu par réaction de l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle avec le pyromucate de méthyle.



Réduction de l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle par $AlLiH_4$



A 3 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium en suspension dans 100 ml d'éther anhydre, on ajoute en 30 minutes à doux reflux, une solution de 10 g d'ester dans 100 ml d'éther anhydre. Une fois l'addition terminée, on agite encore pendant 30 minutes en chauffant doucement. L'excès d'hydrure est détruit par l'eau en refroidissant énergiquement. On hydrolyse ensuite l'alcoolate avec 250 ml d'une solution aqueuse à 20 % de sel de Seignette. La couche aqueuse est extraite par 6 portions de 50 ml d'éther. Les extraits réunis sont lavés à l'eau puis séchés sur carbonate de potassium.

On recueille à la distillation 5,4 g d'alcool ; E_{13} = 98-99°5 ; Rendement = 65 %.

Isopropyl-5 furylcarbinol $C_8H_{12}O_2$

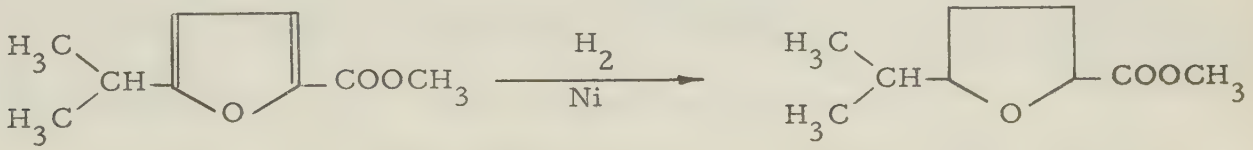
Liquide incolore, d'odeur fruitée, E_{12} = 97-97°5 ; d_4^{25} = 1,010 ; n_D^{25} = 1,4770 ; R.M. Calc. 39,09 ; Obs. 39,10.

Analyse : $C_8H_{12}O_2$, Calc. % : C 68,54 H 8,63
Tr. 68.76 8,45.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - F = 84° (éthanol, tube scellé).

Analyse : $C_{15}H_{14}O_7N_2$, Calc. % : N 8,38 ; Tr. 8,39.

Hydrogénation de l'isopropyl-5 pyromucate de méthyle



71,5 g d'ester en solution dans 75 ml d'éthanol sont hydrogénés en autoclave à 100° sous 100 kg de pression en présence de 10 g de Nickel de Raney. L'absorption se poursuit pendant 6 heures. Après traitement habituel, on obtient à la distillation les fractions suivantes :

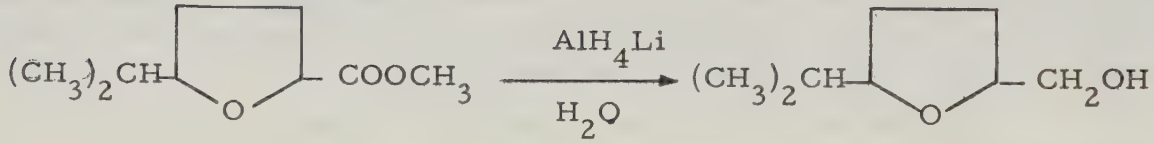
E_{14} = 94-94°,5 67,6 g Rendement 83 %
E_{14} = 96-98° 6 g

Isopropyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle $C_9H_{16}O_3$

Liquide incolore, d'odeur agréable ; $E_{16,5}$ = 97,5-98°5 ; d_4^{25} = 1,003 ; n_D^{25} = 1,437 ; R.M. Calc. 44,85 ; Obs. 44,80.

Analyse : $C_9H_{16}O_3$, Calc. % : C 62,76 H 9,36
Tr. 62,90 9,34.

Réduction de l'isopropyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle



A 12,5 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium en suspension dans 150 ml d'éther anhydre (excès de 25 %), on ajoute en trois heures 90 g d'ester saturé en solution dans 200 ml d'éther anhydre. On règle la coulée de façon à maintenir l'éther au reflux tout en agitant. On chauffe ensuite pendant deux heures en maintenant l'agitation. L'excès d'aluminohydrure est détruit par l'eau, l'alcoolate mixte est ensuite hydrolysé par 700 ml d'acide sulfurique à 10 %. La couche aqueuse, saturée de carbonate de potassium, est extraite par 5 portions de 80 ml d'éther. L'ensemble des solutions éthérées est séché sur carbonate de potassium. La distillation sous 14 mm permet d'isoler les fractions suivantes après quelques gouttes de têtes :

E = 91-96° : 63 g Rendement 83,5 %

E = 96-105° : 8 g puis un très faible résidu.

Isopropyl-5 tétrahydrofurylcarbinol $C_8H_{16}O_2$

Liquide incolore, d'odeur fruitée ; E_{14} = 91,5-92,5° ; d_4^{25} = 0,963 ; n_D^{25} = 1,4495 ; R.M. Calc. 40,03 ; Obs. 40,10.

Analyse : $C_8H_{16}O_2$, Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. 66,61 10,85.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 45-6° (éthanol-tube scellé).

Analyse : $C_{15}H_{18}O_7N_2$, Calc. % : N 8,28 ; Tr. 8,36.

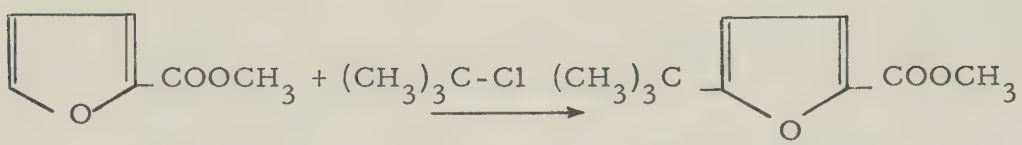
C - CONDENSATION DU BROMURE DE BUTYLE TERTIAIRE AVEC LE PYROMUCATE DE METHYLE.

PARTIE THEORIQUE

Dans les mêmes conditions opératoires, cette réaction fournit avec un excellent rendement le tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle. La distillation dans un ballon de Vigreux permet de le purifier facilement. Nous n'avons pas décelé la présence de sous-produits et les résidus sont très faibles.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Préparation du tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle



Au mélange de 126 g de pyromucate de méthyle (1 mole), 137 g de bromure de tertiobutyle (1 mole) dans 300 ml de dichloréthane anhydre, on ajoute par portions 200 g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé. L'addition dure 2 heures et on maintient la température entre 0 et 5° tout en agitant fortement. On note un violent dégagement d'acide bromhydrique avant la fin de l'addition. L'agitation est maintenue pendant encore 2 heures en laissant la température remonter. Après le traitement décrit plus haut, on obtient à la distillation les fractions suivantes :

têtes $E_{14} < 106°$: 10 g
$E_{14} = 106\text{-}111°5$: 131,5 g , soit un rendement de 72 %
$E_{14} = 111°5\text{-}130°$: 9,5 g puis un résidu très faible.

Tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle $C_{10}H_{14}O_3$

Liquide incolore, $E_{18} = 111\text{-}112°$; $d_4^{25} = 1,027$; $n_D^{25} = 1,4795$;

R.M. Calc. 48,54 ; Obs. 50,15.

GILMAN et CALLOWAY (40) indiquent : E_{15} = 110-114° ; d_{25}^{25} = 1,037 ; n_D^{25} = 1,4792.

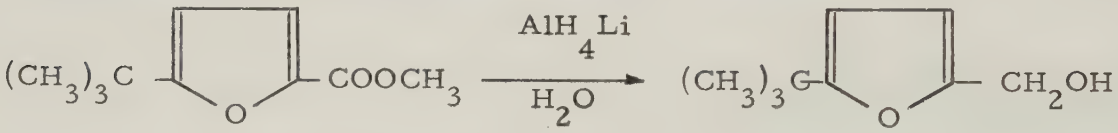
Analyse : $C_{10}H_{14}O_3$, Calc. % : C 65,91 H 7,74
Tr. 66,23 7,69.

Acide tertiobutyl-5 pyromucique $C_9H_{12}O_3$

Obtenu par saponification de l'ester correspondant;

Cristaux blancs, F = 105° (eau-éthanol) ; GILMAN et CALLOWAY (40) donnent 104-105°.

Réduction du tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle



La réduction de 20 g d'ester dans les conditions habituelles fournit 12,5 g d'alcool primaire, E_{11} = 96-97,5°, soit un rendement de 74 %.

Tertiobutyl-5 furylcarbinol $C_9H_{14}O_2$

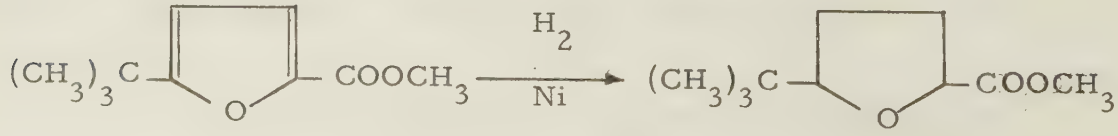
Liquide visqueux, E_{11} = 96,5-97° ; d_4^{25} = 0,983 ; n_D^{25} = 1,474 ; R.M. Calc. 43,71 ; Obs. 43,9.

Analyse : $C_9H_{14}O_2$, Calc. % : C 70.10 H 9,15
Tr. 70,13 9,20.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Paillettes blanches, F = 91° (éthanol-tube scellé).

Analyse : $C_{16}H_{16}O_7N_2$, Calc. % : N 8,04 ; Tr. 8,18.

Hydrogénation du tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle



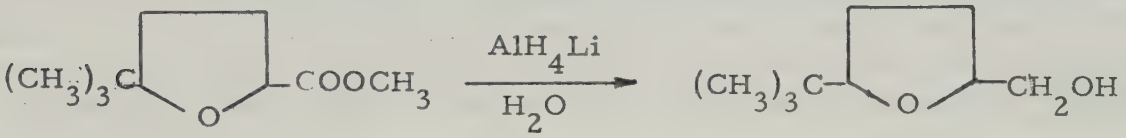
L'hydrogénation de 91 g d'ester en solution dans 100 ml d'éthanol en présence de 10 g de nickel de Raney est effectuée en autoclave à 100° et sous 100 kg de pression. On isole ainsi à la distillation 70 g d'ester saturé, $E_{11,5}$ = 97,5-100°, soit un rendement de 75 %.

Tertiobutyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle $C_{10}H_{18}O_3$

Liquide incolore, d'odeur fruitée ; E_{17} = 104,5-105° ; d_4^{25} = 0,990 ; n_D^{25} = 1,441 ; R.M. Calc. 49,48 ; Obs. 49,40.

Analyse : $C_{10}H_{18}O_3$, Calc. % : C 64,49 H 9,74
Tr. 64,33 9,67.

Réduction du tertiobutyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle



La réduction de 100 g d'ester par 12,5 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium (excès de 25 %), permet d'obtenir 76,5 g d'alcool primaire, E_{12} = 91,5-94° ; soit un rendement de 90 %.

Tertiobutyl-5 tétrahydrofurylcarbinol $C_9H_{18}O_2$

Liquide visqueux, E_{11} = 91-2° ; d_4^{25} = 0,952 ; n_D^{25} = 1,4505 ; R.M. Calc. 44,65 ; Obs. 44,52 .

Analyse : $C_9H_{18}O_2$, Calc. % : C 68,31 H 11,47
Tr. 68,57 11,55.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Fines aiguilles blanches, F = 87-8° (éthanol- tube scellé).

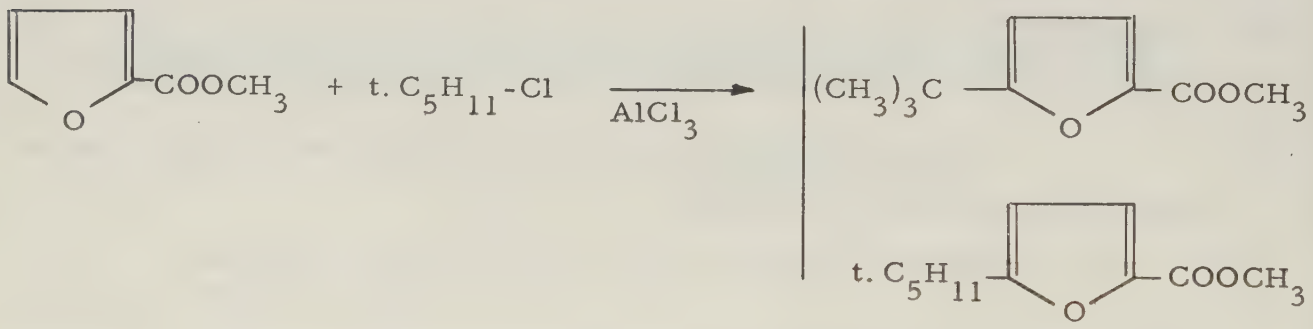
Analyse : $C_{16}H_{20}O_7N_2$, Calc. % : N 7,95 ; Tr. 8,08.

D - CONDENSATION DU CHLORURE D'AMYLE TERTIAIRE AVEC LE PYROMUCATE DE METHYLE.

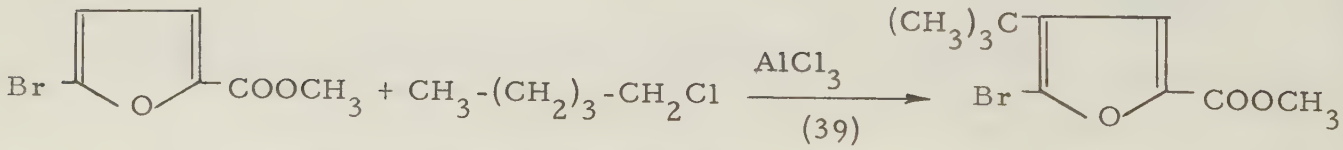
PARTIE THEORIQUE

Une première distillation du produit brut dans un ballon de Vigreux est suivie d'une rectification poussée dans une colonne à bande tournante. On recueille ainsi en tête une quantité importante de tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle que nous avons identifié par ses constantes physiques, son spectre infrarouge et le point de fusion de l'acide obtenu par saponification. La seconde fraction est constituée par le tertioamyl-5 pyromucate de méthyle attendu.

Il s'est donc produit une dégradation identique à celles remarquées par GILMAN et ses Collaborateurs (39) (42) dans les condensations du bromo-5 pyromucate de méthyle avec des halogénures d'alcoyles:



Réaction comparable à :



Ce phénomène n'avait cependant pas été décelé par GILMAN et CALLOWAY (40) dans la réaction du chlorure d'amyle normale avec le pyromucate de méthyle.

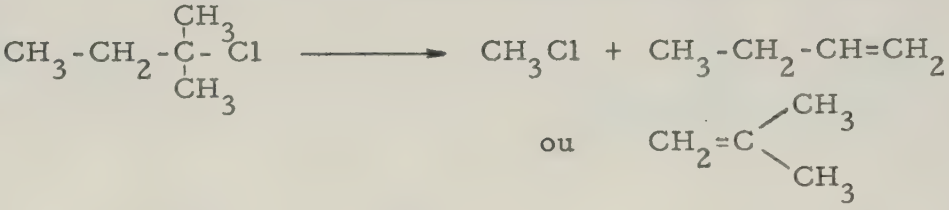
De telles scissions sous l'effet du chlorure d'aluminium ont été notées en série aliphatique par IPATIEFF et GROSSE (50). Les n-heptane, n-hexane, le triméthyl-2, 2, 4 pentane se décomposent alors avec formation de butane, d'isobutane et d'oléfines qui se polymérisent. GRIGNARD et STRATFORD (51) avaient déjà remarqué ce craquage mais n'avaient pas pu distinguer le butane de l'isobutane.

GROSSE et IPATIEFF (52), faisant réagir le benzène avec le triméthyl-2, 2, 4 pentane en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium, obtiennent de l'isobutane et du tertiobutylbenzène. La coupure du triméthylpentane donnerait donc de l'isobutane et de l'isobutène qui réagit normalement avec le benzène.

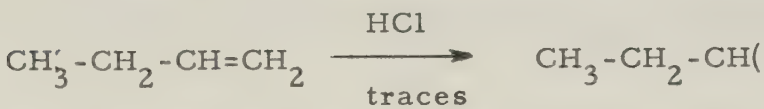
SMITH et RODDEN (53) signalent la coupure du p(triméthyl-2, 2, 4 pentyl) phénol ; en présence de phénol, ils ont isolé le p-tertiobutylphénol.

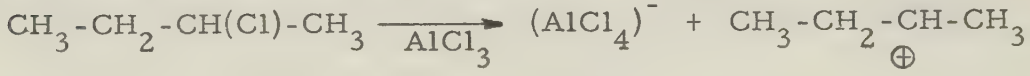
Il semble donc que les coupures fournissent préférentiellement des fragments à quatre atomes de carbone, plus ou moins ramifiés. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'exemples de coupures d'halogénures d'alcoyles dans les mêmes conditions.

Dans la réaction qui nous intéresse, il nous faudrait admettre la scission du chlorure d'amyle tertiaire en chlorure de méthyle et en un des deux butènes :

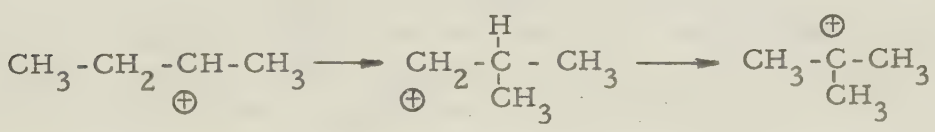


La réaction se poursuivrait jusqu'à l'obtention du cation tertiobutyle :

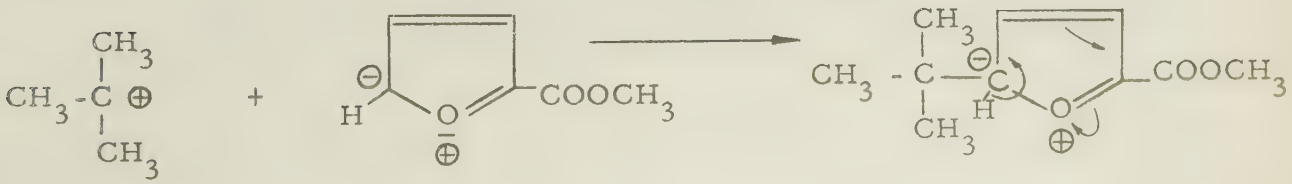


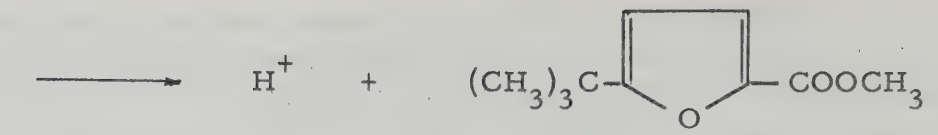


Ce cation subirait ensuite deux transpositions électrophiles :



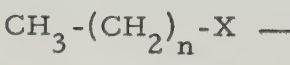
La réaction s'achève par une attaque électrophile sur le carbone 5 du pyromucate de méthyle chargé négativement :



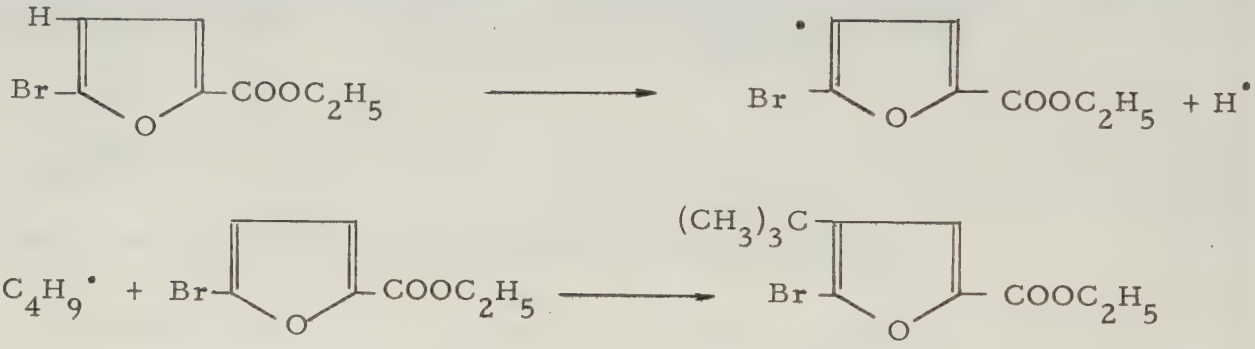


En vue d'étayer ce mécanisme, nous avons essayé de récupérer un halogénure de méthyle dans les gaz issus de la condensation. Les résultats négatifs enregistrés ne nous permettent pas de retenir cette hypothèse.

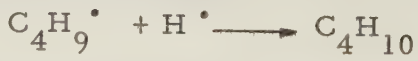
GILMAN et TURK (42) supposent que l'halogénure d'alcoyle se coupe avec émission de "radicaux libres" en C_4. Ils ne donnent aucune explication à cette formation :



Le bromo-5 pyromucate de méthyle fournirait un radical libre sous l'influence du chlorure d'aluminium :



L'atome d'hydrogène s'unirait à un radical libre butylique pour donner du butane :



Si GILMAN et TURK ont effectivement observé la formation de butane, nous ne pouvons pas confirmer ce mécanisme car nous n'avons pas pu caractériser d'hydrocarbures dans les gaz issus du milieu réactionnel. Actuellement, ce mécanisme devrait être figuré en faisant appel, non pas à des radicaux libres, mais à des ions.

Afin d'obtenir le meilleur rendement possible en produit normal, nous avons essayé de faire varier les conditions opératoires. La chromatographie en phase gazeuse nous a été ici d'une aide précieuse. Après chaque essai nouveau, nous avons pu estimer rapidement les proportions des corps formés et vérifier la pureté des fractions obtenues après une rectification poussée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons consigné dans le tableau suivant les résultats de quelques essais : A représente le dérivé tertiobutylique et B le produit normal.

Tableau IV

ESSAI	1	2	3	4	5
$COOCH_3$ moles	1	1	0,25	0,5	0,5
RCl moles	1	1	0,25	0,5	0,5
$AlCl_3$ g	200	200	50	100	75
Solvant	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	CS_2	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$
Température	0	0	0	20	0
p. mm	19,5	21	18	23	22,5
fraction dosée E	119-132°	120-132°	117-126°	122-140°	115-135°
Poids g	144	147	10	71,5	67
% A	34	33	52	56	45
% B	66	67	48	44	55
Rendement en B %	40	40	10	32	35

La fraction contenant le mélange de ces deux corps a été analysée dans un appareil de chromatographie en phase gazeuse DAM type Ugine. Les colonnes garnies de brique Célite C_{22}, imprégnée de polyéthylèneglycol avaient une longueur de 4 mètres ; elles étaient chauffées entre 184 et 192°.

Dans tous les cas nous avons utilisé le mode opératoire de GILMAN et CALLOWAY qui consiste à couler l'halogénure dans le mélange pyromucate - chlorure d'aluminium.

Nous avons fait un essai avec le sulfure de carbone, car ces auteurs n'avaient pas remarqué de coupure avec le chlorure de n-amyle dans ce solvant. La réaction parasite s'est encore produite et nous avons constaté encore une fois la présence de composés soufrés.

Une élévation de la température réactionnelle diminue le rendement en produit normal en augmentant l'intensité de la réaction parasite ; un défaut de chlorure d'aluminium agit dans le même sens.

Les résultats des essais 1 et 2 montrent cependant que la réaction est parfaitement reproductible et fournit environ 40 % de tertioamyle5 pyromucate de méthyle.

Structure du produit parasite

Le liquide isolé présente les constantes suivantes :

$E_{13,5} = 103\text{-}104°5$; $d_4^{25} = 1,027$; $n_D^{25} = 1,4790$.

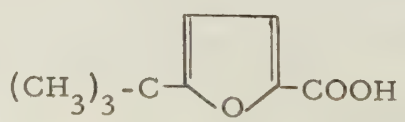
L'analyse en supposant la présence du radical tertiobutyle fournit :

$C_{10}H_{14}O_3$,	Calc. % :	C	65,91	H 7,74
	Tr.		66,53	7,92.

Rappelons les constantes du tertiobutyl-5 pyromucate de méthyle obtenu plus haut :

$E_{18} = 111\text{-}112°$; $d_4^{25} = 1,027$; $n_D^{25} = 1,4795$.

Cet ester donne par saponification un acide : F = 101° (eau, éthanol-bain de mercure) de point de fusion voisin de celui de l'acide tertiobutyl-5 pyromucique (105°).

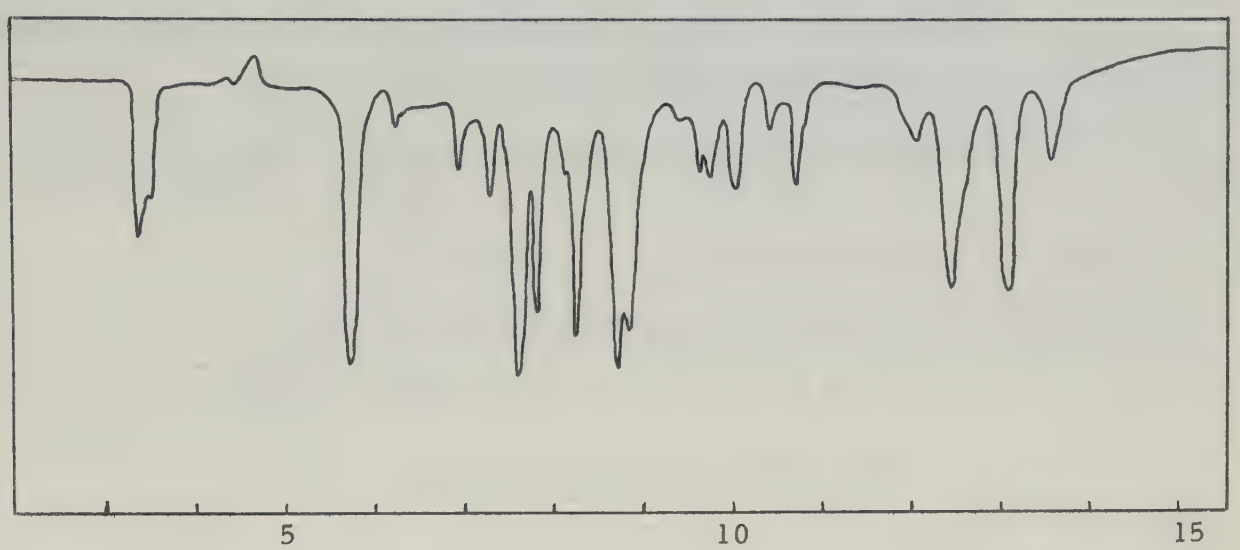
En supposant la formule :  ou $C_9H_{12}O_3$

on a : Calc. % : C 64,27 H 7,19
Tr. 64,43 7,13.

La parfaite identité des spectres infra-rouges permet de confirmer l'identité des deux produits.

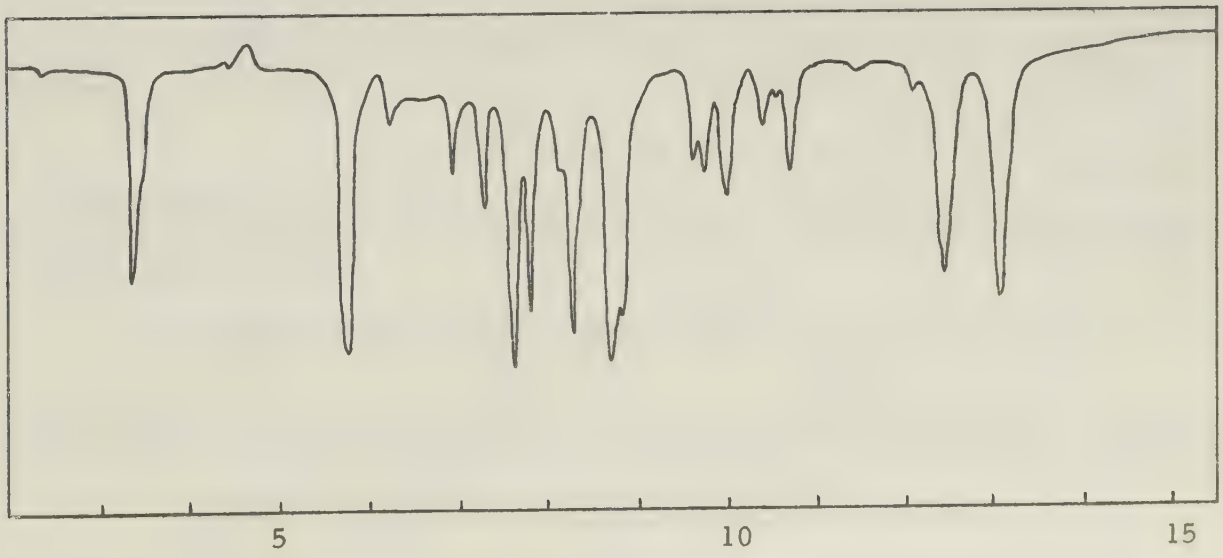
TERTIOBUTYL-5 PYROMUCATE DE METHYLE

(condensation avec le bromure de butyle tertiaire).



TERTIOBUTYL-5 PYROMUCATE DE METHYLE

(condensation avec le chlorure d'amyle tertiaire).



Tertioamyl-5 pyromucate de méthyle $C_{11}H_{16}O_3$

Liquide, $E_{13,5}$ = 116-117° ; d_4^{25} = 1,017 ; n_D^{25} = 1,4813 ; R.M. Calc. 53,16 ; Obs. 54,90.

ramifié : GILMAN et CALLOWAY (40) indiquent pour un produit probablement E_{13} = 112-116° ; d_{25}^{25} = 1,032 ; n_D^{25} = 1,4804.

Analyse : $C_{11}H_{16}O_3$, Calc. % : C 67,32 H 8,22
Tr. 67,22 8,23.

Saponification du tertioamyl-5 pyromucate de méthyle.

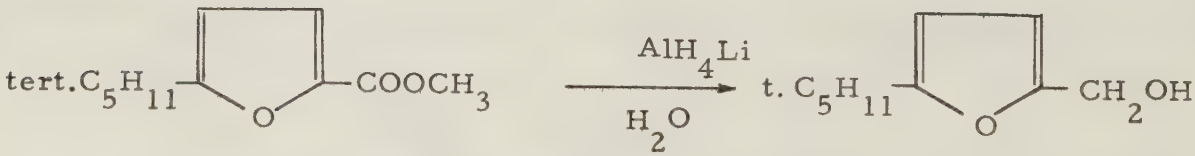
Nous avons pu isoler ainsi l'acide correspondant :

Acide tertioamyl-5 pyromucique $C_{10}H_{14}O_3$

Solide blanc, F = 70° (eau, éthanol - bain de mercure).

Analyse : $C_{10}H_{14}O_3$, Calc. % : C 65,91 H 7,74
Tr. 66,03 7,85.

Réduction du tertioamyl-5 pyromucate de méthyle par l'hydrure double de lithium et d'aluminium.



La réduction de 12 g d'ester par 3 g d'hydrure double dans les conditions habituelles permet d'obtenir 7,7 g d'alcool primaire, E_{18} = 116-117,5.°

Tertioamyl-5 furylcarbinol $C_{10}H_{16}O_2$

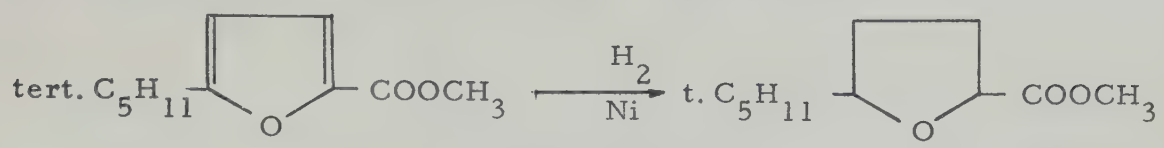
Liquide, E_{18} = 116-117° ; d_4^{25} = 0,979 ; n_D^{25} = 1,4765 ; R.M. Calc. 48,33 ; Obs. 48,40.

Analyse : $C_{10}H_{16}O_2$, Calc. % : C 71,39 H 9,59
Tr. 71,51 9,30.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Paillettes blanches, F = 66°5 (éthanol-tube scellé).

Analyse : $C_{17}H_{18}O_7N_2$, Calc. % : N 7,96 ; Tr. 7,80.

Hydrogénation du tertioamyl-5 pyromucate de méthyle



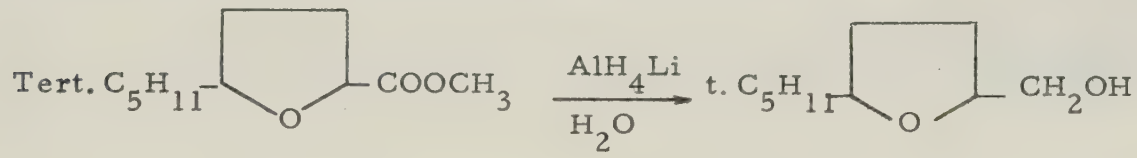
95 g d'ester en solution dans 200 ml d'alcool absolu sont hydrogénés sous 100 kg de pression et à 100° en présence de 15 g de nickel de Raney. On recueille à la distillation 83,5 g de produit saturé, E_{19} = 123-6°, soit un rendement de 86 %.

Tertioamyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle $C_{11}H_{20}O_3$

Liquide, E_{20} = 124° ; d_4^{25} = 0,991 ; n_D^{25} = 1,448 ; R.M. Calc. 54,10 ; Obs. 54,02.

Analyse : $C_{11}H_{20}O_3$, Calc. % : C 65,97 H 10,07
Tr. 66,14 9,94.

Obtention du tertioamyl-5 tétrahydrofurylcarbinol.



La réduction de 79 g d'ester par 10 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium donne 62 g d'alcool primaire, E_{25} = 122-123°, soit un rendement de 91 %.

Tertioamyl-5 tétranydrofurylcarbinol $C_{10}H_{20}O_2$

Liquide, E_{13} = 108-109° ; d_4^{25} = 0,955 ; n_D^{25} = 1,4577 ; R.M. Calc. 49,27 ; Obs. 49,34.

Analyse : $C_{10}H_{20}O_2$, Calc. % : C 69,72 H 11,70
Tr. 69,87 11,71.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F = 63° (éthanol - tube scellé).

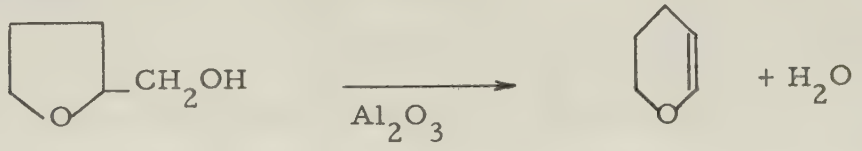
Analyse : $C_{17}H_{22}O_7N_2$, Calc. % : N 7,86 ; Tr. 7,96.

DEUXIEME CHAPITRE.

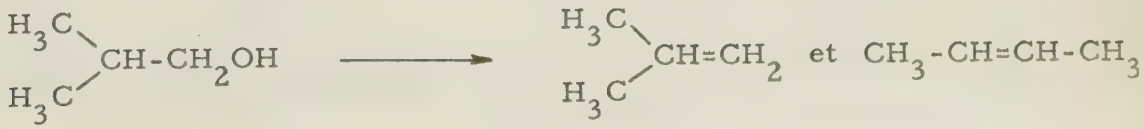
DESHYDRATATION CATALYTIQUE DES ALCOYL-5 TETRAHYDROFURYLCARBINOLS.

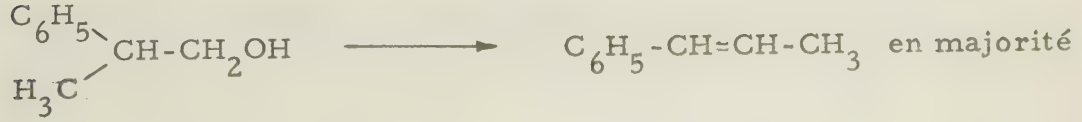
A - GENERALITES - BIBLIOGRAPHIE

R. PAUL montra en 1933 que la déshydratation catalytique de l'alcool tétrahydrofurfurylique sur alumine donne du dihydro-2,3 γ-pyranne (57) :



Quelques années auparavant, RAMART et AMAGAT (58) avaient mis en évidence la formation d'un hydrocarbure linéaire lors de la déshydratation d'alcools du type : $(R, R')CH\text{-}CH_2OH$. Dans le cas où $R=R' = CH_3$, on obtient un mélange de deux parts d'isobutène pour une part de butène-2. La réaction anormale augmente avec le caractère électronégatif des substituants, c'est ainsi que le diphényl-2,2 éthanol conduit uniquement au diphényl-1,2 éthylène :



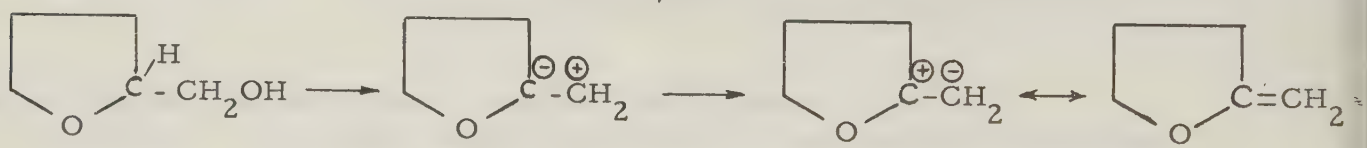


La déshydratation avec agrandissement de cycle de l'alcool tétrahydrofurfurylique n'est donc qu'un cas particulier de la réaction de RAMART et AMAGAT L'oxygène de l'hétérocycle joue ici le rôle d'un groupement phényle.

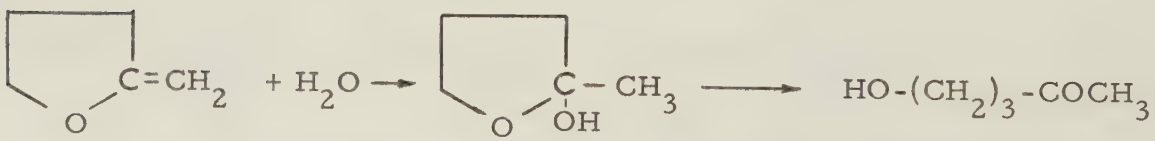
Suivant les mécanismes proposés par PAUL (59), on pourrait rapprocher la déshydratation de l'alcool tétrahydrofurfurylique de la débromhydratation du bromure de tétrahydrofurfuryle.

Le départ électrophile de l'ion OH^- et le départ électrofuge d'un proton donneraient naissance à l'ion dipolaire (I) ; celui-ci se stabiliserait en la forme (II) qui n'est autre que l'époxy-1, 4 pentène-4. L'hydratation de (II) fournit d'ailleurs la pentanol-1 one-4, ce qui confirme la polarité envisagée :

a)



(I) (II) (III)

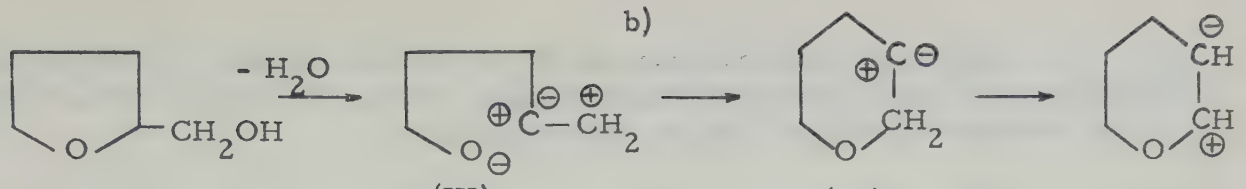


Mais, soumis aux mêmes conditions expérimentales que l'alcool tétrahydrofurfurylique, l'époxy-1, 4 pentène-4 ne s'isomèrise que partiellement en dihydropyranne (59) :

On ne peut donc pas affirmer que cette suite de réactions soit la seule à produire le dihydropyranne.

PAUL (59) suggère donc la formation directe d'un ion quadripolaire par ouverture du pont oxygène :

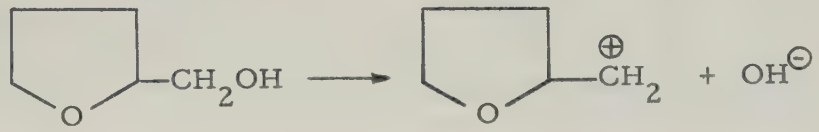
b)



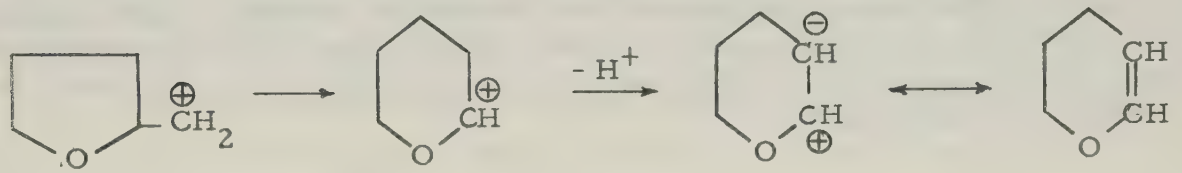
(III) (IV) (V)

L'ion (III) se stabilise en (IV) par fermeture du cycle puis en (V), forme ionisée du dihydropyranne.

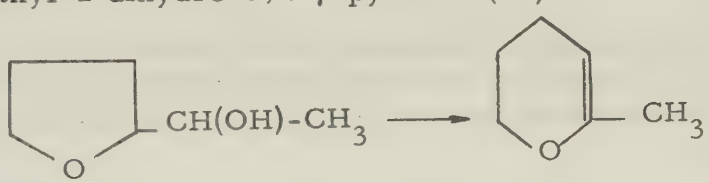
L'agrandissement du cycle pourrait également se faire suivant un mécanisme analogue à celui de la transposition de Demjanov. Nous envisageons la formation d'un ion carbonium primaire par départ du groupement hydroxyle :



Ce cation se transpose en un ion secondaire plus stable qui perd ensuite un proton :



R. PAUL étendit ultérieurement sa découverte aux alcools secondaires tétrahydrofuranniques et montra que le méthyltétrahydrofurylcarbinol est déshydratable en méthyl-2 dihydro-5, 6 γ-pyranne (61)



Par contre, DOUNCE, WARDLOW et CONNOR (60) ont constaté que la déshydratation des dialcoyltétrahydrofurylcarbinols ne conduit pas aux dihydropyrannes. C'est ainsi que le diphényltétrahydrofurylcarbinol donne exclusivement le diphényl-5, 5 époxy-1, 4 pentène-4, beaucoup plus stable que l'époxy-1, 4 pentène-4, préparé par PAUL

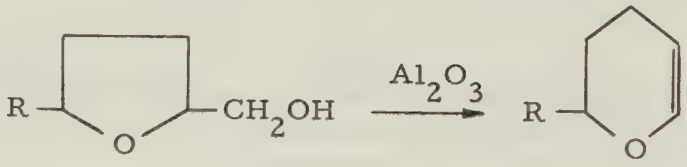
Pour que la réaction productrice d'un dihydropyranne ait lieu, il faut donc que le carbone alcoolique porte au moins un atome d'hydrogène comme le montre le mécanisme b).

De nombreux travaux ont été consacrés depuis à l'étude de la déshydratation de l'alcool tétrahydrofurfurylique. Cette réaction est actuellement la seule méthode de préparation du dihydropyranne.

On a ainsi examiné l'influence de la nature du catalyseur (62) (64), (66), (67), de la température (65). Enfin, WILSON (63) a montré que le mélange de silice et d'alumine favorise la coupure du dihydropyranne en éthylène et acroléine au-dessus de 450°.

B - PARTIE THEORIQUE

Disposant de quelques alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols, nous les avons déshydratés catalytiquement sur alumine en suivant le mode opératoire indiqué par PAUL (57). Nous avons pu ainsi vérifier que l'agrandissement de cycle était généralisable et conduisait aux alcoyl-2 dihydro-2, 3 γ-pyrannes avec des rendements satisfaisants :



Nous avons pu constater que le rendement de l'opération dépend étroitement de la structure de l'alumine employée. La difficulté d'obtention des matières premières ne nous a cependant pas permis d'examiner l'influence de la température.

Dans tous les cas, nous avons pu récupérer l'alcool non converti sans pouvoir caractériser de produits secondaires. Il semble donc que la déshydratation avec agrandissement de cycle soit la seule à se produire dans les conditions opératoires adoptées.

C - PARTIE EXPERIMENTALE

Appareil

L'appareil est constitué successivement :

- d'une entrée permettant d'envoyer un courant d'azote qui balaiera l'appareil pendant toute la durée de l'expérience.

- d'un entonnoir à robinet.

- d'un tube de pyrex de 70 cm de longueur et de 25 mm de diamètre, chauffé sur une longueur de 50 cm par un four électrique.

- d'un réfrigérant à boule permettant un refroidissement puissant.

- d'un ballon de Wurtz refroidi par un bain de glace.

Le four est muni d'un couple termo-électrique et d'une régulation automatique de température. Avant et après l'appareil sont placés deux compte-bulles permettant de mesurer et de comparer les débits gazeux.

Conditions expérimentales.

L'alumine est disposée en traînée dans le tube de pyrex. Avant chaque opération, elle a été chauffée pendant 3 heures à 400° pour la déshydrater et, éventuellement, l'activer. Chaque essai a été effectué avec un catalyseur neuf. Dans tous les cas, le produit récupéré, coloré en brun très clair, est resté pulvérulent sans traces notables de goudrons.

R. PAUL (67) obtenait le dihydropyranne avec un rendement de 44 % en employant "l'alumine hydratée du commerce". Notre premier essai de déshydratation du méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol en présence d'alumine pour chromatographie "Prolabo" ne nous a fourni qu'un rendement de 22 % en produit brut. Par contre, l'alumine hydratée pure (Prolabo) donne 38 % dans les mêmes conditio C'est ce catalyseur que nous avons adopté par la suite dans toutes nos expériences en le chauffant aux alentours de 360°.

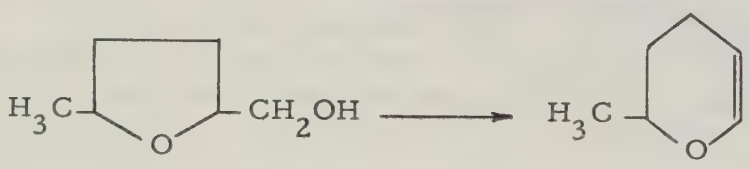
Après avoir balayé l'appareil par un courant d'azote, on coule lentement l'alcool en maintenant un léger courant gazeux pour pousser les vapeurs vers

le réfrigérant. On note l'émission de légères fumées blanches à la sortie du four ; le condensat est constitué d'une couche aqueuse inférieure limpide et d'une couche organique jaune verdâtre d'odeur généralement âcre et désagréable.

Lorsque tout l'alcool a été coulé, on laisse refroidir en maintenant le courant d'azote.

Après avoir éliminé la couche aqueuse, nous reprenons par l'éther et séchons deux fois sur carbonate de potassium avant de procéder à une première distillation dans un ballon de Vigreux. Nous avons dû sécher le méthyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne sur du sodium car son point d'ébullition est très proche de celui de l'eau.

Déshydratation du méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol



55,6 g sont déshydratés en 3 heures à 380°. Le condensat obtenu pèse 52,4 g. Une première distillation fournit les fractions suivantes sous 755 mm.

E < 102°	5 g	éther + dihydropyranne
E = 102-106°	17,9 g	soit un rendement en produit brut de 38,1
E = 107-174°	3,5 g	
E = 174-180°	18 g	méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol (légèrement jaune).

Il reste 5 g d'un résidu brun très visqueux, indistillable.

L'alcool récupéré présente les constantes physiques suivantes, après rectification :

E_{13} = 74-75°5 ; d_4^{25} = 0,997 ; n_D^{25} = 1,4450.

La fraction 102-106° est ensuite séchée sur sodium et redistillée. On isole ainsi 10,5 g de produit pur de 106 à 107° sous 745 mm. Rendement : 23 %.

Le faible rendement obtenu est dû en particulier à la volatilité du méthyl-2 dihydropyranne, comparable à celle de l'éther ordinaire.

Méthyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne $C_6H_{10}O$

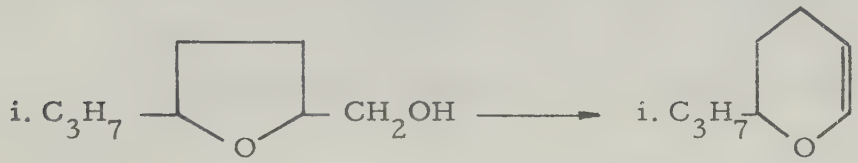
Liquide mobile, très volatil, à odeur éthérée ; E_{745} = 106-107° ;

$d_4^{25} = 0,8935$; $n_D^{25} = 1,4395$; R.M. Calc. 28,88 ; Obs. 28;90.

PAUL (61) indique pour le méthyl-2 dihydro-5, 6 γ-pyranne isomère : $E_{742} = 105\text{-}6°$; $d_{15}^{15} = 0,893$; $n_D^{25} = 1,4409$.

Analyse : $C_6H_{10}O$, Calc. % : C 73,43 H 10,27
Tr. 73,39 9,94.

Déshydratation de l'isopropyl-5 tétrahydrofurylcarbinol



Nous décrirons deux déshydratations à 360°, dont les produits furent réunis avant le traitement. La première a porté sur 61 g d'alcool coulé en 3 h et la seconde sur 72,5 g, coulés en 4 h 30. On recueille en tout 129,2 g de produits liquides dont une couche aqueuse pesant 11 g. La distillation permet d'isoler les fractions suivantes :

α) p = 751 mm
- E < 144° : éther + têtes = 7 g
- E = 144-148° : isopropyldihydropyranne 64,5 g
- E = 148-150° : 2 g

β) p = 35 mm
- E = 60-75° cette fraction est constituée surtout de dihydropyranne : 4 g
- E = 75-110° : 4,5 g
- E = 110-115° : alcool non converti : 27 g
- E = 115-145° : 1,2 g

Il reste un résidu pâteux de 7 g.

L'alcool récupéré présente les constantes suivantes après rectification $E_{14} = 89\text{-}95°$; $d_4^{25} = 0,952$; $n_D^{25} = 1,451$.

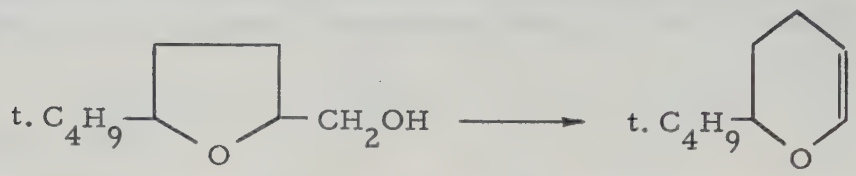
La fraction $E_{751} = 144\text{-}148°$ est ensuite redistillée dans une colonne à bande tournante munie d'un régulateur de vide automatique. (Les constantes sont les suivantes : longueur 1 m, diamètre : 0,5 cm, vitesse : 2500 t/m). On recueille 45,5 g d'un produit bouillant à 81-82° sous 98 mm. Rendement : 39 %.

Isopropyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne $C_8H_{14}O$

Liquide mobile, d'odeur éthérée ; $E_{98} = 81\text{-}2°$; $d_4^{25} = 0,883$; $n_D^{25} = 1,4477$; R.M. Calc. 38,12 ; Obs. 38,04.

Analyse : $C_8H_{14}O$, Calc. % : C 76,14 H 11,18
Tr. 76,32 10,91.

Déshydratation du tertiobutyl-5 tétrahydrofurylcarbinol



La déshydratation de 174, 6 g d'alcool à 360° a duré 9 h 30. On recueille 170, 5 g de produits liquides dont une couche aqueuse de 12, 2 g. La distillation permet d'isoler les fractions suivantes :

p = 750 mm	: E = 60-145°	: 7 g	
	E = 145-190°	: 97 g	

Le résidu (47, 5 g) a été distillé ultérieurement et donne les fractions :

p = 18 mm	: E = 50-99°	: 5 g	contient un peu de dihydropyranne
	E = 99-104°	: 30 g	alcool récupéré.
	E = 104-117°	: 2 g	

Le résidu pâteux (5 g) n'a pu être distillé.

La fraction E_{750} = 145-190° est ensuite rectifiée avec une colonne à bande tournante. On isole ainsi 74 g de produit bouillant de 86 à 88° sous 88, 5 mr Rendement = 47, 5 %.

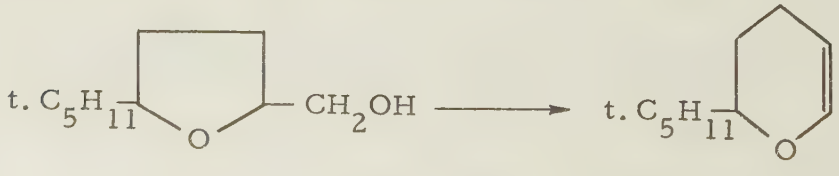
Après rectification, l'alcool récupéré présente les constantes suivantes E_{12} = 93-95° ; d_4^{25} = 0, 951 ; n_D^{25} = 1, 4515.

Tertiobutyl-2 dihydro-2, 3 γ-pyranne $C_9H_{16}O$

Liquide mobile, d'odeur éthérée ; $E_{88,5}$ = 86, 5-87° ; d_4^{25} = 0, 8775 ; n_D^{25} = 1, 4475 ; R. M. Calc. 42, 74 ; Obs. 42, 55.

Analyse : $C_9H_{16}O$, Calc; % : C 77, 09 H 11, 50
Tr. 77, 15 11, 60.

Déshydratation du tertioamyl-5 tétrahydrofurylcarbinol



La déshydratation de 127,3 g d'alcool en 6 h 45 à 360° a fourni 123,2 g de produits liquides dont une couche aqueuse de 6,9 g. La première distillation est effectuée sous un faible vide régulé. On recueille ainsi sous 70 mm :

E < 90° : 8 g
E = 90-115° : 65,5 g tertioamyldihydropyranne

Le résidu (47 g) est repris sous grand vide et fournit les fractions suivantes sous 13 mm :

E < 107° : 7 g
E = 107-112° : 25,2 g alcool récupéré
E = 112-120° : 2 g

Le résidu, très visqueux, se décompose : (8 g)

La fraction E_{70} = 90-115° est ensuite rectifiée soigneusement. On isole 42,5 g de produit pur bouillant de 100 à 101°5, sous 69 mm. Rendement : 37,7 %.

Après avoir rectifié l'alcool récupéré, nous avons noté les constantes suivantes :

E_{13} = 109-110° ; d_4^{25} = 0,954 ; n_D^{25} = 1,4580.

Tertioamyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne $C_{10}H_{18}O$

Liquide mobile, d'odeur éthérée ; E_{69} = 100-101°5 ; d_4^{25} = 0,884 ; n_D^{25} = 1,4540 ; R.M. Calc. 47,36 ; Obs. 47,03.

Analyse : $C_{10}H_{18}O$, Calc. % : C 77,86 H 11,76
Tr. 78,16 11,67.

TROISIEME CHAPITRE.

ETUDE DES PROPRIETES DES ALCOYL-2 DIHYDRO-2,3 γ-PYRANNES ET DE LEURS PRODUITS D'HYDRATATION.

AVANT-PROPOS.

Nous avons étendu les réactions principales du dihydro-2,3 γ-pyranne aux alcoyl-2 dihydro-2,3 γ-pyrannes.

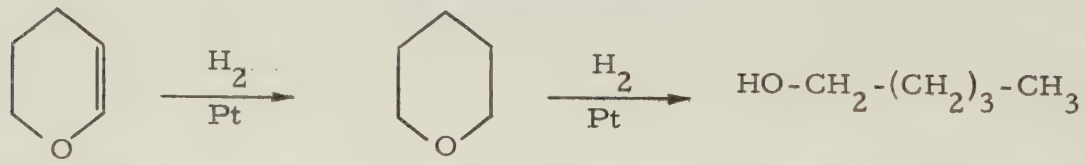
Après un bref rappel des travaux de base effectués sur le dihydropyranne, nous examinerons quelques réactions de ses homologues. L'étude de la tautomérie anneau-chaine des hydroxy-5 aldéhydes qui en dérivent fera l'objet d'un paragraphe spécial.

PARTIE THEORIQUE.

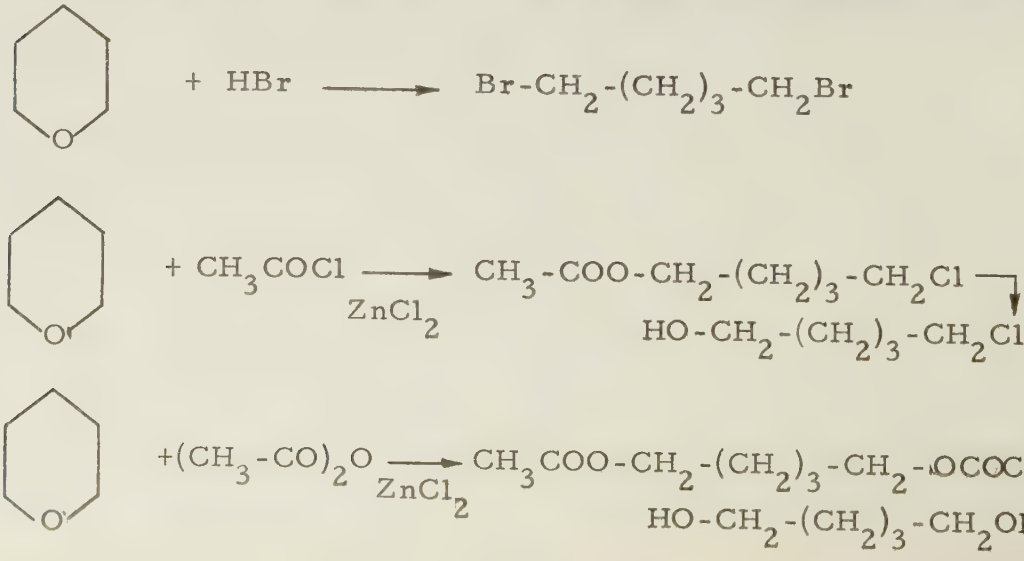
A) RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES DU DIHYDRO-2,3 γ-PYRANNE

Les propriétés chimiques du dihydropyranne en font un agent de synthèse remarquable en chimie organique.

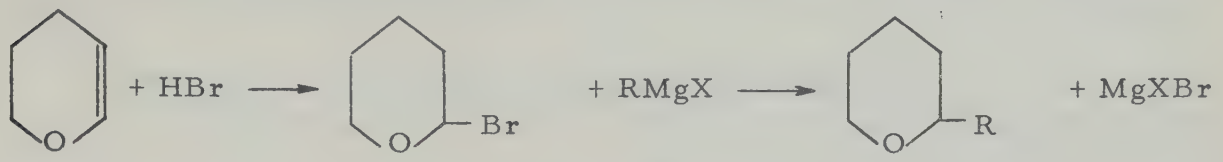
Hydrogéné sur platine, il conduit au tétrahydropyranne avec formation d'un peu d'alcool amylique par hydrogénolyse (57) :



L'usage du nickel de Raney donne quantitativement le tétrahydropyranne (68). L'ouverture du cycle de ce dernier, par l'acide bromhydrique, le chlorure d'acétyle (72) ou l'anhydride acétique (26) (27) permet d'obtenir respectivement le dibromo-1,5 pentane, le chloro-5 pentanol-1 et le pentanediol-1,5, matières premières couramment employées :

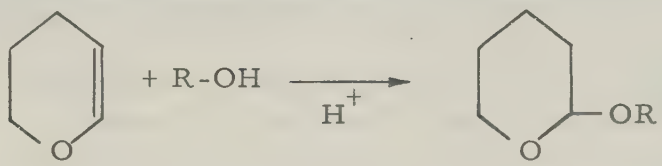


Le dihydropyranne additionne facilement l'acide bromhydrique sec et permet ainsi de synthétiser les α-alcoyltétrahydropyrannes par condensation avec un composé organomagnésien mixte (76) :



L'hydratation en milieu acide (57) fournit principalement l'hydroxy-5 pentanal dont COLONGE et CORBET (69) étudièrent en détail les propriétés chimiques.

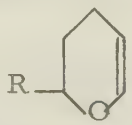
Mais la principale application du dihydropyranne est la protection des groupements OH libres par formation d'un acétal tétrahydropyrannique, en vue de réactions ultérieures :



L'addition des composés hydroxylés a été étudiée pour la première fois par R. PAUL (57). Par la suite, WOOD et KRAMER (70), PARHAM et ANDERSON (71) ont généralisé cette méthode aux alcools aliphatiques, aux phénols ainsi qu'à l'alcool tétrahydrofurfurylique. La protection du groupement OH de l'alcool propargylique a été réalisée de cette façon par HENBEST, JONES et WALLS (73), RIOBE (74), JONES et MAN (75) et FALCOTET (76).

B) ETUDE DE LA STRUCTURE ET DE QUELQUES REACTIONS DES ALCOYL-2 DIHYDRO-2,3 γ-PYRANNES.

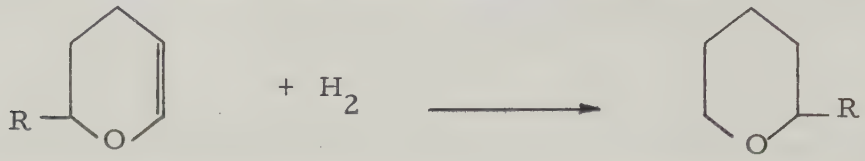
L'extension du mécanisme proposé par R. PAUL (page 77) à la déshydratation catalytique des alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols conduirait à des corps de formule développée :



Les produits isolés décolorent très facilement l'eau de brome, l'hydrogénation catalytique confirme en outre la présence d'une double liaison. L'hydratation en milieu acide, puis la caractérisation de l'aldéhyde obtenu, indiquent que l'on est en présence d'un éther-oxyde vinylique. Enfin la comparaison

des spectres infra-rouges des produits d'hydrogénation avec ceux d'alcoyl-2 tétrahydropyrannes de structure connue doit confirmer la nature du groupement R et sa position en 2.

1) Hydrogénation des alcoyl-2 dihydro-2,3 γ-pyrannes.



Disposant de faibles quantités, nous avons effectué les trois premières opérations sans solvant afin d'éviter les fractions intermédiaires à la distillation. Ceci est valable surtout pour le méthyl-2 tétrahydropyranne très volatil. Les rendements sont généralement faibles, comme dans toutes les réactions que nous décrirons,et pourraient être améliorés en travaillant avec de plus fortes charges.

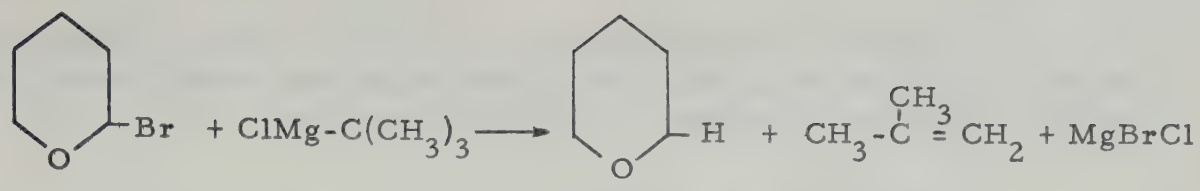
L'hydrogénation du méthyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne sans solvant et en présence de charbon platiné fournit un léger résidu plus visqueux et de point d'ébullition plus élevé que celui du méthyl-2 tétrahydropyranne. Il s'agit sans doute d'un alcool hexylique provenant de l'hydrogénolyse du tétrahydropyranne.

L'absorption d'hydrogène étant toujours lente, nous avons hydrogéné le tertioamyl-2 dihydropyranne sous pression, à froid, en présence de nickel de Raney dans le méthanol.

Synthèse d'alcoyl-2 tétrahydropyrannes.

Nous avons employé ici la méthode de PAUL : addition de l'acide bromhydrique sur le dihydropyranne ordinaire, puis condensation du bromo-2 tétrahydropyranne avec un composé organomagnésien mixte. Nous avons obtenu ainsi l'isopropyl-2 tétrahydropyranne. Nous remercions Monsieur LASFARGUES, attaché de recherches au C.N.R.S., qui a bien voulu nous céder un peu de méthyl-2 tétrahydropyranne, préparé par cette méthode. La comparaison des spectres infrarouges montre l'identité des produits de synthèse et des produits obtenus par hydrogénation.

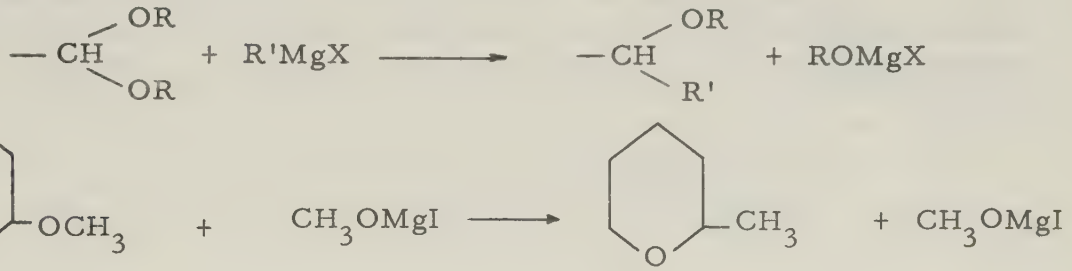
Par contre la condensation du chlorure de tertiobutylmagnésium avec le bromo-2 tétrahydropyranne a échoué. Nous n'avons constaté aucun palier au cours de la distillation ; mais nous avons isolé en tête une certaine quantité de tétrahydropyranne. Nous avons noté en outre le dégagement d'un gaz qui décolore l'eau de brome. Le bromo-2 tétrahydropyranne serait donc réduit par le chlorure de tertiobutylmagnésium suivant l'équation :



On peut rapprocher cette réaction de certaines réductions anormales d'aldéhydes ou de cétones par les composés organomagnésiens mixtes, observées pour la première fois par GRIGNARD (78). Pour RHEINBOLT et ROLEFF (77), la formation d'un alcool primaire ou secondaire serait due à l'action du réducteur HMgCl, issu de la décomposition du magnésien. SHERWOOD et SHORT (81) ont ainsi réduit quantitativement l'isovaléraldéhyde en alcool isoamylique par le chlorure de bornylmagnésium .

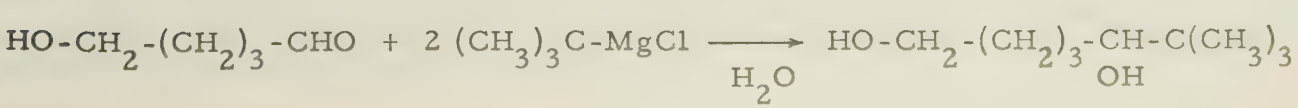
Le mécanisme serait alors :

Nous avons ensuite essayé de réaliser la réaction de double décomposition entre le méthoxy-2 tétrahydropyranne et un composé magnésien mixte selon la méthode de TCHITCHIBABINE et JELGASIN (79) :



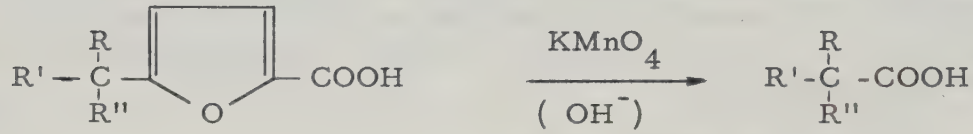
La réaction avec l'iodure de méthylmagnésium effectuée dans le benzène n'a pas permis d'isoler le méthyl-2 tétrahydropyranne, mais nous avons retrouvé de l'alcool méthylique, du dihydropyranne et un peu de méthoxy-2 tétrahydropyranne.

Nous avons enfin essayé la déshydratation du diméthyl-2, 2 heptanediol-3, 7 provenant de la condensation du chlorure de tertiobutylmagnésium avec l'hydroxy-5 pentanal, suivant le mode opératoire indiqué par CORBET (80) :



L'analyse chromatographique du produit obtenu par déshydratation a montré qu'on obtenait un mélange de deux corps, vraisemblablement les isomères tétrahydrofurannique et tétrahydropyrannique.

Ne pouvant prouver la place du radical dans le cas où R = C_4H_9 et C_5H_{11}, nous nous sommes attachés à en prouver la nature. Pour ce faire, nous avons oxydé les acides alcoyl-5 pyromuciques, dérivés des alcoyl-5 pyromucates de départ, suivant la méthode de REICHSTEIN, ROSENBERG et EBERHARDT (41) :



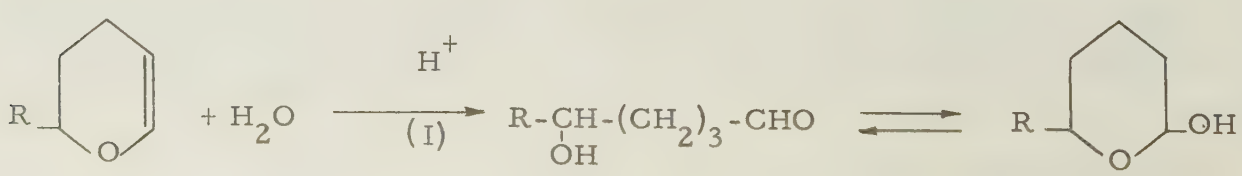
Nous avons obtenu l'acide triméthylacétique et l'acide diméthyl-2,2 butyrique que nous avons caractérisés par leur anilide. On a donc ainsi la preuve que les alcoyldihydropyrannes présentent les groupements butyle et amyle tertiaires

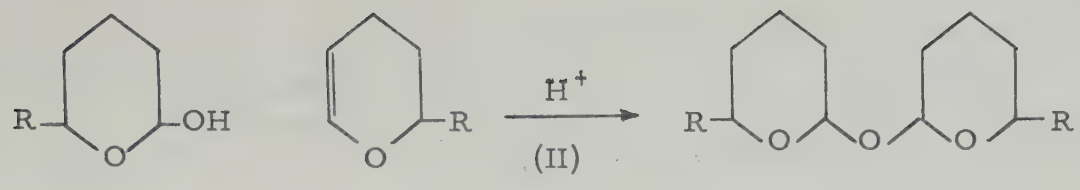
2) Hydratation

L'hydratation du dihydropyranne, réaction exothermique, est aisément réalisée en milieu faiblement acide ; elle conduit à l'hydroxy-5 pentanal et à son produit d'addition sur le dihydropyranne ainsi que le confirment COLONGE et CORBET.

Dans les mêmes conditions, les alcoyl-2 dihydro-2,3 γ-pyrannes présentent une réactivité beaucoup plus faible. On peut sans doute mettre en cause leur insolubilité dans l'eau, car en agitant le produit avec de l'eau acidulée en présence de réactif de Schiff on ne constate qu'une très lente recoloration. Par contre, en présence de traces d'agent mouillant (alcool laurique sulfoné), la recoloration est beaucoup plus rapide.

Nous avons effectué les hydratations à froid avec ce mouillant. La réaction est lente et il est difficile de savoir combien de temps elle doit durer pour obtenir un rendement satisfaisant en aldéhyde alcool. On recueille en effet toujours des quantités notables du produit d'addition provenant de la réaction parasite (II).





A chaud, par contre, on obtient en majorité le produit d'addition en un temps beaucoup plus court, ce qui montre que la réaction (II) est alors plus rapide que la réaction (I).

Sauf dans le cas de l'hydroxy-5 hexanal, nous n'avons pas pu préparer de dérivé cristallisé de la fonction aldéhyde par action de la dinitrophénylhydrazine ou de la semicarbazide. Modifiant la méthode de WOODS et KRAMER (70) (addition de l'acide dinitro-3,5 benzoïque sur le dihydropyranne ordinaire), nous avons traité les autres aldéhydes-alcools par le chlorure de dinitro-3,5 benzoyle en présence de pyridine. Nous avons pu ainsi isoler les esters benzoïques cristallisés pour R = C_3H_7 et C_4H_9.

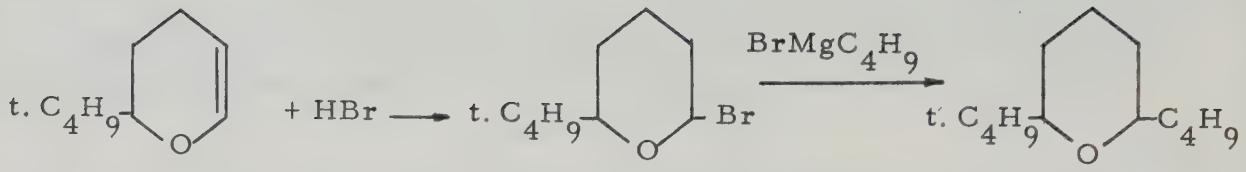
Les δ-hydroxyaldéhydes recolorent la fuchsine bisulfitique plus lentement que l'hydroxy-5 pentanal. Avec la liqueur de Fehling, il faut plusieurs minutes d'ébullition pour obtenir des traces d'oxydule. Là encore, on constate que leur très faible solubilité ralentit les réactions hétérogènes.

3) - Addition de l'alcool éthylique.

Nous avons effectué l'addition de l'alcool éthylique sur le tertiobutyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne et le tertioamyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne, en présence de traces d'acide chlorhydrique aqueux. Les dihydropyrannes étant cette fois solubles dans le réactif, la réaction est immédiate et exothermique. On doit prendre beaucoup de précaution au cours du traitement et à la distillation car les éthoxy-2 tétrahydropyrannes subissent très facilement la coupure en éthanol et dihydropyranne :

4) - Alcoylation du tertiobutyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne

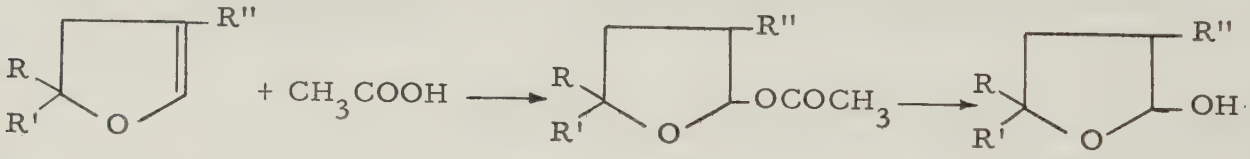
Nous avons utilisé la méthode de PAUL déjà décrite. On constate que l'acide bromhydrique s'additionne bien sur la double liaison. Nous n'avons cependant pas cherché à isoler le bromo-2 tertiobutyl-6 tétrahydropyranne de point d'ébullition trop élevé. Condensé avec le bromure de n-butylmagnésium, il conduit au butyl-2 tertiobutyl-6 tétrahydropyranne :



C - TAUTOMERIE DES δ -HYDROXYALDEHYDES.

Si les β-hydroxyaldéhydes sont essentiellement acycliques (82), les γ- et δ -hydroxyaldéhydes peuvent exister sous forme de semi-acétals internes.

HELFERICH (83) et GAUMONT (84) ont ainsi préparé certains γ -hydroxyaldéhydes dont les propriétés s'accordent avec l'existence d'une forme cyclique. Signalons que GAUMONT obtient les acétals de certains hydroxy-2 tétrahydrofurannes par addition de l'acide acétique sur les dihydro-2, 3 furannes correspondants. La saponification permet ensuite de passer au composé semi-acétalique :



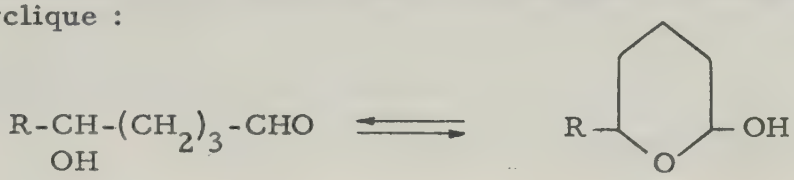
PAUL (57) et HELFERICH (85) ont obtenu respectivement l'hydroxy-5 pentanal et l'hydroxy-5 hexanal en équilibre avec leur forme cyclique.

SCHNIEPP et GELLER (66) et HURD et SAUNDERS (86) ont montré par mesure d'absorption dans le spectre ultra-violet que la forme semi-acétalique prédominait largement. Dans le cas de l'hydroxy-5 pentanal, la teneur du mélange en forme linéaire n'est que de 5 à 6 %, aussi bien pour le produit que pour sa solution aqueuse.

Nos mesures de réfraction moléculaire sur les homologues de l'hydroxy-5 pentanal donnent des résultats intermédiaires entre les valeurs des deux formes. La facilité de déshydratation des hydroxyaldéhydes et l'aptitude à la coupure des éthoxy-2 tétrahydropyrannes obtenus confirment la ressemblance avec l'hydroxy-5 pentanal :

L'examen des spectres infra-rouges montre l'existence de fortes bandes d'absorption dans la région 1000-1100 cm^{-1}, en plus des bandes de groupements OH et C=O.

Ces bandes se retrouvent dans le spectre de l'hydroxy-5 pentanal ainsi que dans ceux des tétrahydropyrannes que nous avons obtenus. On peut donc affirmer la présence du cycle tétrahydropyrannique et par suite la présence de la forme cyclique :



Nous avons également fait le spectre infrarouge de deux dinitro-3,5 benzoates d'aldéhydes-alcools. L'abondance des fonctions en présence multiplie le nombre des bandes d'absorption et nous ne pouvons pas confirmer dans ce cas la présence du cycle pyrannique.

Conclusion.

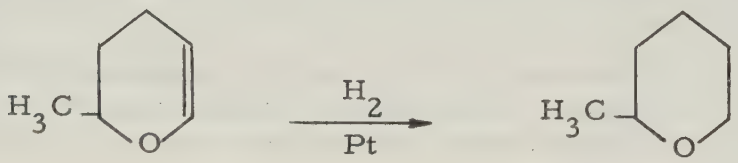
Nous constatons que les alcoyl-2 dihydro-2,3 γ-pyrannes donnent les mêmes réactions que le dihydropyranne ordinaire. Nous avons cependant noté une réactivité plus faible au cours de l'hydrogénation et de l'hydratation. Dans ce dernier cas, on peut mettre en cause leur faible solubilité dans l'eau.

Enfin, comme l'hydroxy-5 pentanal, les δ -hydroxyaldéhydes qui en dérivent existent partiellement sous forme semi-acétalique.

PARTIE EXPERIMENTALE

HYDROGENATION DES ALCOYL-2 DIHYDRO-2,3 γ-PYRANNES

Hydrogénation du méthyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



11,3 g de substance absorbent 2.300 ml d'hydrogène en 7 heures, en présence de 2 g de noir de platine à 5 % (théorie = 2.580 ml). Après avoir filtré le catalyseur, on isole 1,5 g de produit de 101 à 102° sous 750 mm. Il reste un résidu plus visqueux et de point d'ébullition plus élevé, en quantité trop faible pour être distillé.

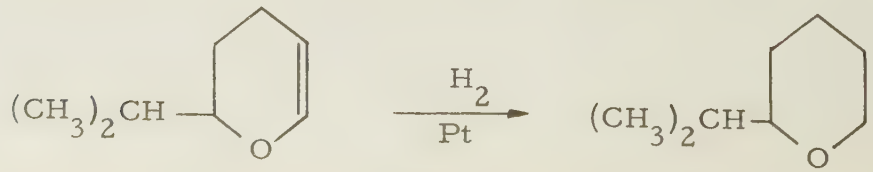
L'évaporation du produit, au cours du traitement, abaisse exagérément le rendement. Rendement = 15 %.

Méthyl-2 tétrahydropyranne $C_6H_{12}O$.

Liquide mobile, très volatil, d'odeur menthée ; E_{750} = 101-2° ; d_4^{25} = 0,851 ; n_D^{25} = 1,4160 ; Composé décrit (85).

Analyse : $C_6H_{12}O$, Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. 72,28 12,14.

Hydrogénation de l'isopropyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



12,5 g de substance absorbent sans solvant, en présence de 0,5 g de noir de platine, 2200 ml d'hydrogène en 7 heures (théorie : 2240).

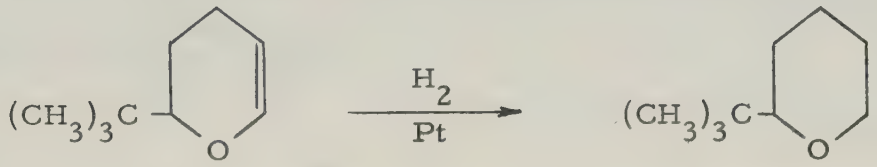
On isole ainsi 7,9 g de produit saturé de 142 à 143°5 sous 756 mm. Rendement : 55 %.

Isopropyl-2 tétrahydropyranne $C_8H_{16}O$

Liquide mobile, d'odeur menthée ; E_{756} = 142-142°5 ; d_4^{25} = 0,857 ; n_D^{25} = 1,4308 ; R.M. Calc. 38,58 ; Obs. 38,52.

Analyse : $C_8H_{16}O$, Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. 74,97 12,50.

Hydrogénation du tertiobutyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



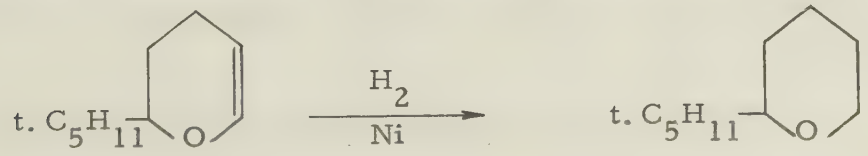
10 g de substance sont hydrogénés sans solvant, en présence de 0,5 g de noir de platine. On note une absorption d'hydrogène de 1600 ml en 16 heures (théorie : 1600). La distillation fournit 3,5 g de produit saturé de 156 à 157° sous 750 mm. Rendement : 35 %.

Tertiobutyl-2 tétrahydropyranne $C_9H_{18}O$

Liquide mobile d'odeur menthée, E_{750} = 156-7° ; d_4^{25} = 0,857 ; n_D^{25} = 1,4350 ; R.M. Calc. 43,20 ; Obs. 43,65.

Analyse : $C_9H_{18}O$, Calc. % : C 75,99 ; H 12,76
Tr. 75,97 12,67.

Hydrogénation du tertioamyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



12 g de produit ont été hydrogénés en autoclave (p = 50 kg ; t = 25°), en solution dans 35 ml de méthanol et en présence de 1 g de nickel de Raney.

On isole 6 g de produit de 102 à 104° sous 71 mm, soit un rendement de 50 %.

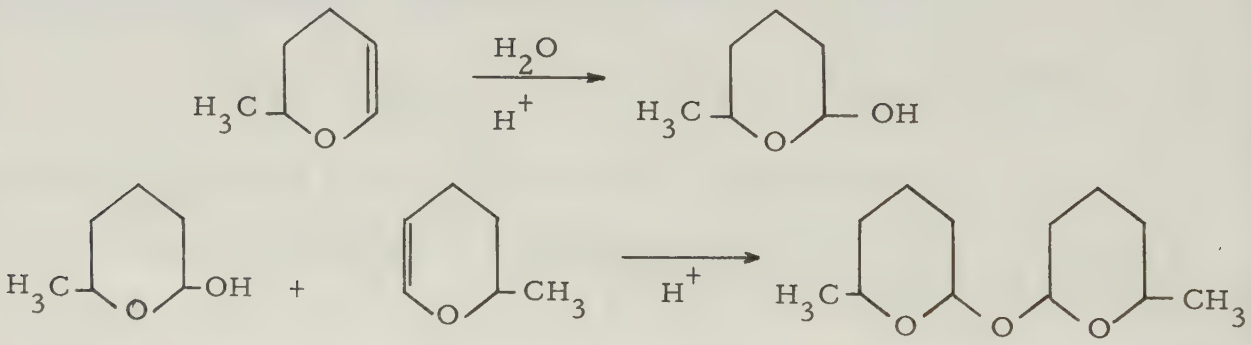
Tertioamyl-2 tétrahydropyranne $C_{10}H_{20}O$.

Liquide mobile, E_{71} = 102,5-103°5 ; d_4^{25} = 0,880 ; n_D^{25} = 1,4515 ; R.M. Calc. 47,82 ; Obs. 47,8.

Analyse : $C_{10}H_{20}O$, Calc. % : C 76,86 H 12,90
Tr. 76,86 12,93.

HYDRATATION DES ALCOYL-2 DIHYDRO-2, 3 γ-PYRANNES

Hydratation du méthyl-2 dihydro-2, 3 γ-pyranne



On agite à température ambiante 15 g de substance avec 100 ml d'eau additionnée de 5 ml d'acide chlorhydrique normal. Après 6 heures d'agitation, la couche organique a disparu. Le liquide est saturé de carbonate de potassium, puis extrait par 4 portions de 40 ml d'éther. La solution éthérée est séchée sur carbonate de potassium. La distillation permet d'isoler les fractions suivantes :

E_{20} = 70-93° : 2 g
E_{20} = 93-96° : 4,9 g hydroxyaldéhyde, Rendement : 28 %.
E_{20} = 96-115° : 0,5 g
E_{20} = 115-125° : 6,3 g produit d'addition.

Méthyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_6H_{12}O_2$

Obtenu en rectifiant la fraction E_{20} = 93-6°. Composé déjà préparé (85).

Liquide légèrement visqueux, faiblement soluble dans l'eau. Recolore très vite le réactif de Schiff, réduit bien la liqueur de Fehling.

E_{20} = 89-90° ; d_4^{25} = 1,002 ; n_D^{25} = 1,4460.

Analyse : $C_6H_{12}O_2$, Calc. % : C 62,04 ; H 10,41
Tr. 62,10 10,46.

R.M. Calculée pour la forme aldéhydique : 31,44 R.M. obs. 30,90
R.M. Calculée pour la forme semi-acétalique : 30,87

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Obtenu en traitant directement le méthyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne par une solution alcoolique de chlorhydrate de dinitro-2,4 phénylhydrazine.

Aiguilles orangées ; F : 100-101° (benzène - bain de mercure).

Analyse : $C_{12}H_{16}O_5N_4$, Calc. % : N 18,91 ; Tr. 18,85.

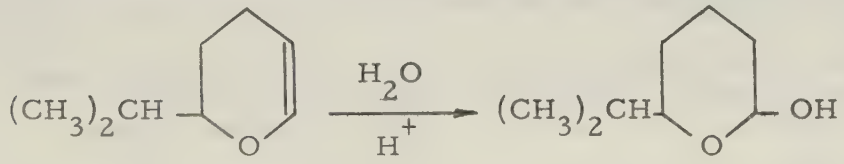
(Méthyl-6' α-tétrahydropyrannyloxy)-2 méthyl-6 tétrahydropyranne $C_{12}H_{22}O_3$

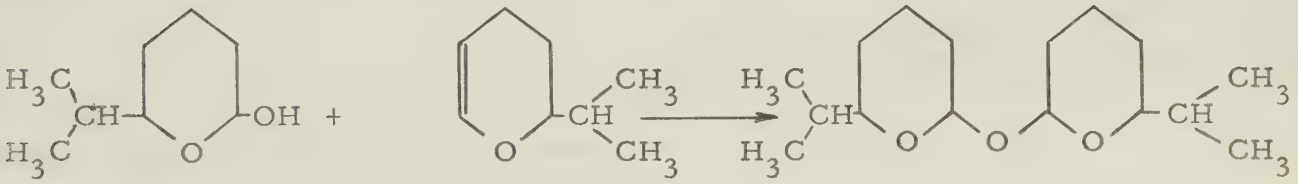
Obtenu en rectifiant la fraction E_{20} = 115-125° de l'hydratation du méthyl-2 dihydropyranne. Rendement : 24 %.

Liquide légèrement visqueux, E_{20} = 123-125° ; d_4^{25} = 0,979 ; n_D^{25} = 1,4425 ; R.M. Calc. 58,14 ; Obs. 57,36.

Analyse : $C_{12}H_{22}O_3$, Calc. % : C 67,25 H 10,35
Tr. 67,69 10,28.

Hydratation de l'isopropyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne





a) Hydratation à chaud

15 g de dihydropyranne sont chauffés à reflux pendant 9 heures avec 60 ml d'eau additionnée de 7 gouttes d'acide chlorhydrique 10 N. On maintient une forte agitation pendant toute la durée du chauffage. Après avoir relargué par le carbonate de potassium, on extrait à l'éther et sèche sur carbonate de potassium.

La distillation fournit les fractions suivantes :

E_{22} < 135° : 4,2 g · dihydropyranne + têtes

E_{22} = 135-145° : 2,6 g aldéhyde-alcool

E_5 < 155° : 0,8 g

E_5 = 155-157° : 5,1 g produit d'addition.

(Isopropyl-6' α-tétrahydropyrannyloxy)-2 isopropyl-6 tétrahydropyranne

$C_{16}H_{30}O_3$

Obtenu par rectification de la fraction 155-157°. Rendement 32 %.

Liquide visqueux, E_4 = 141-143° ; d_4^{25} = 0,9425 ; n_D^{25} = 1,4515 ; R.M. Calc. 76,61 ; Obs. 77.

Analyse : $C_{16}H_{30}O_3$, Calc. % : C 71,07 H 11,18
Tr. 71,09 11,04.

b) Hydratation à froid

9,2 g de produit sont agités pendant 12 heures avec 80 ml d'eau et 5 gouttes d'acide chlorhydrique 10 N. Nous avons utilisé l'alcool laurique sulfoné comme agent mouillant, en faible quantité, il permet d'obtenir une émulsion, mais ne gêne pas le reste de l'opération.

Après le traitement habituel, nous avons recueilli sous 12 mm :

E < 122° : 1,1 g dihydropyranne + têtes

E = 124-130° : 3 g aldéhyde alcool. Rendement : 30 %.

Puis sous grand vide :

E_3 = 110-140° : 1,1 g

E_3 = 140-142° : 2,1 g produit d'addition déjà obtenu à chaud.

Cette fraction présente les constantes suivantes : d_4^{25} = 0,944 ; n_D^{25} = 1,4510.

Isopropyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_8H_{16}O_2$

Liquide, E_{12} = 124-125° ; d_4^{25} = 0,947 ; n_D^{25} = 1,4462.

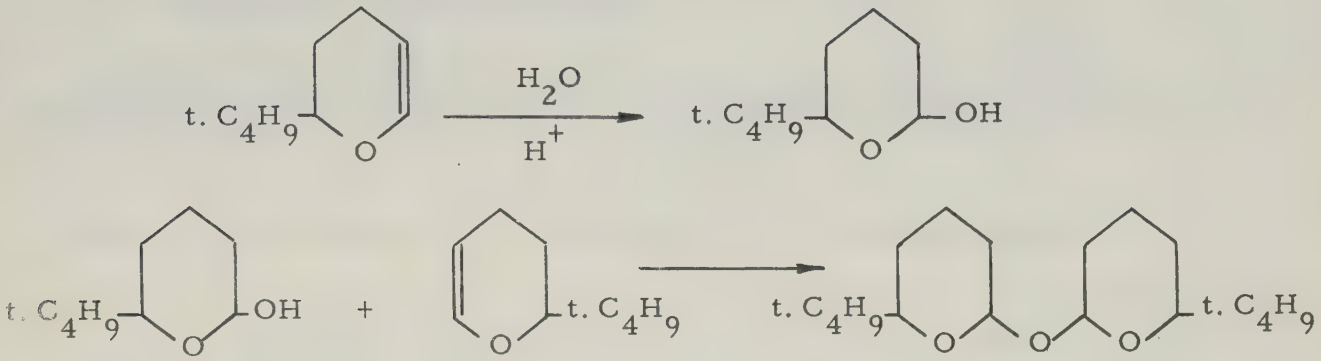
R.M. Calc. forme linéaire : 40,68 ; Obs. 40,4.
forme cyclique : 40,11.

Analyse : $C_8H_{16}O_2$, Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. 66,76 11,19.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Aiguilles blanches, F = 68-69° (eau, éthanol - tube scellé).

Analyse : $C_{15}H_{18}O_7N_2$, Calc. % : N 8,28 ; Tr. 8,29.

Hydratation du tertiobutyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



a) Hydratation à froid :

14 g de substance sont traités par 100 ml d'eau et 5 gouttes d'acide chlorhydrique 10 N pendant 20 heures, à température ambiante en présence de mouillant.

On isole les fractions suivantes, après le traitement usuel :

E_3 < : 102° : 1,2 g

E_3 = 102-105° : 6,1 g aldéhyde alcool. Rendement 40 %.

Nous n'avons pas pu poursuivre la distillation car le résidu se décompose.

Tertiobutyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_9H_{18}O_2$

Liquide, E_3 = 100-102° ; d_4^{25} = 0,929 ; n_D^{25} = 1,4440.

R.M. Forme cyclique : 44,73 ; Obs. 45,05.
Forme linéaire : 45,30.

Analyse : $C_9H_{18}O_2$, Calc. % : C 68,31 H 11,47
Tr. 68,48 11,34.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche, F = 70-71° (eau, éthanol - tube scellé).

Analyse : $C_{16}H_{20}O_7N_2$, Calc. % : N 7,95 ; Tr. 8,00.

b) Hydratation à chaud.

19 g de produit sont chauffés à reflux pendant 8 heures avec 100 ml d'eau et 7 gouttes d'acide chlorhydrique 10 N. On recueille à la distillation sous 3 mm :

E = 100-105° aldéhyde alcool : 4 g. Rendement 18 %.
E = 105-149° 2,1 g
E = 149-150° 6 g produit d'addition. Rendement 30 %.

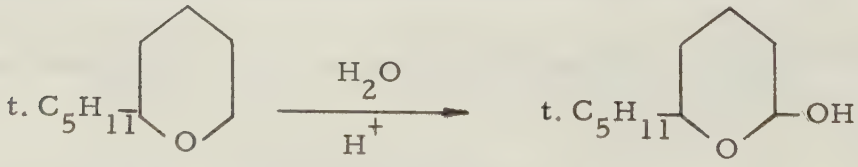
(Tertiobutyl-6' α-tétrahydropyrannyloxy)-2 tertiobutyl-6 tétrahydropyranne

$C_{18}H_{34}O_3$

Liquide visqueux, E_3 = 149-150° ; d_4^{25} = 0,930 ; n_D^{25} = 1,452 ; R.M. Calc. 85,84 ; Obs. 85,4.

Analyse : $C_{18}H_{34}O_3$, Calc. % : C 72,43 H 11,48
Tr. 72,27 11,47.

Hydratation du tertioamyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



14 g de substance sont traités à froid par 80 ml d'eau et 5 gouttes d'acide chlorhydrique 10 N, pendant 20 heures, en présence de traces d'alcool laurique sulfoné. La distillation permet d'isoler les fractions suivantes sous 2 mm :

E < 110° : 1 g
E = 110-111° : 7,2 g aldéhyde-alcool. Rendement 45 %.
E = 111-115° : 0,8 g

Le résidu s'est décomposé et nous n'avons pu isoler le produit d'addition.

Tertioamyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_{10}H_{20}O_2$

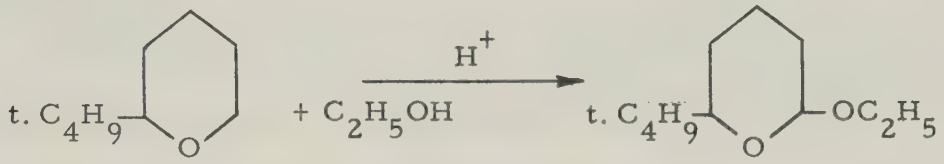
Liquide visqueux, $E_{2,5} = 115\text{-}116°$; $d_4^{25} = 0,926$; $n_D^{25} = 1,450$.

R.M. Calc. forme cyclique : 49,35 ; obs. 49,81.
forme linéaire : 49,92.

Analyse : $C_{10}H_{20}O_2$, Calc. % : C 69,72 H 11,70
Tr. 70,00 11,62.

ADDITION DE L'ALCOOL ETHYLIQUE.

Addition de l'éthanol sur le tertiobutyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



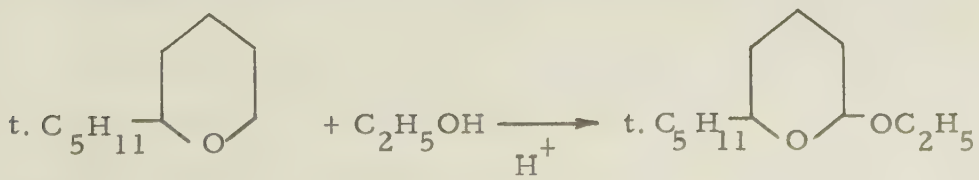
On mélange 14 g de produit avec 9 g d'alcool absolu (double de la quantité théorique). Après addition de 2 gouttes d'acide chlorhydrique 10 N, la température s'élève de 22 à 36° en quelques minutes. On laisse reposer 12 h puis on détruit l'excès d'acide par de la potasse pulvérisée. Il est important d'être en milieu franchement alcalin, sinon l'acétal se décompose à la distillation. Nous avons obtenu après deux rectifications 2 g de produit pur. $E_{13} = 79\text{-}80°$. Rendement : 10 %.

Tertiobutyl-6 éthoxy-2 tétrahydropyranne $C_{11}H_{22}O_2$

Liquide, $E_{13} = 79\text{-}80°$; $d_4^{25} = 0,902$; $n_D^{25} = 1,4358$; R.M. Calc. 54,08 ; Obs. 53,75.

Analyse : $C_{11}H_{22}O_2$, Calc. % : C 70,92 H 11,90
Tr. 70,81 11,93.

Action de l'éthanol sur le tertioamyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



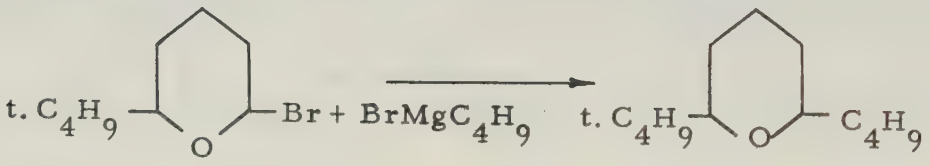
Dans les mêmes conditions, 11 g de dihydropyranne, traités par 7 g d'alcool absolu, permettent d'isoler 2,5 g d'acétal bouillant de 102 à 105° sous 17 mm. Rendement : 17 %.

Tertioamyl-6 éthoxy-2 tétrahydropyranne $C_{12}H_{24}O_2$

Liquide, E_{17} = 102-105° ; d_4^{25} = 0,912 ; n_D^{25} = 1,4430 ; R.M. Calc. 58,70 ; Obs. 58,0.

Analyse : $C_{12}H_{24}O_2$, Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. 72,10 11,91.

Alcoylation du tertiobutyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne



35 g de dihydropyranne (0,25 mole) absorbent en 1 heure 19 g d'acide bromhydrique sec entre 0 et -5°. La réaction est fortement exothermique. Le bromotétrahydropyranne est légèrement jaune à la fin de l'addition. Nous l'avons mis en solution dans 150 ml d'éther anhydre avant de l'ajouter à 1/3 de mole de bromure de butylmagnésium, maintenu à 0°. On termine par un chauffage à reflux pendant 4 heures. Après hydrolyse en milieu acide pour dissoudre la magnésie formée, on extrait par 2 portions de 100 ml d'éther, lave au bicarbonate puis à l'eau et on sèche sur chlorure de calcium.

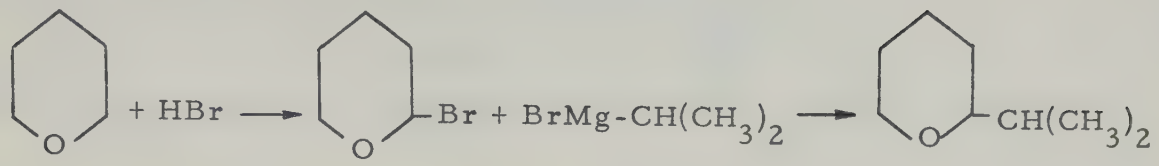
On recueille la fraction 107-110° sous 17 mm (21,5 g). Rendement 43 %.

Tertiobutyl-6 n-butyl-2 tétrahydropyranne $C_{13}H_{26}O$

Liquide légèrement visqueux, E_{13} = 103-104° ; d_4^{25} = 0,869 ; n_D^{25} = 1,451 ; R.M. Calc. 61,67 ; Obs. 61,30.

Analyse : $C_{13}H_{26}O$, Calc. % : C 78,72 H 13,21
Tr. 78,76 13,27.

Synthèse de l'isopropyl-2 tétrahydropyranne



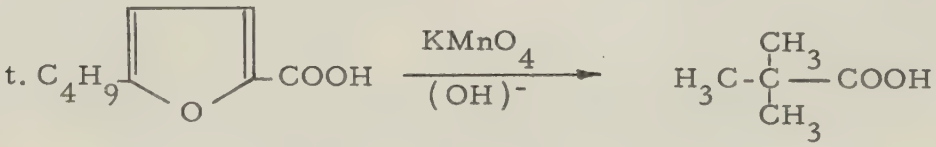
La condensation de 0,3 mole de bromo-2 tétrahydropyranne avec 0,5 mole de bromure d'isopropylmagnésium, effectuée dans les mêmes conditions, permet d'isoler 18 g d'isopropyl-2 tétrahydropyranne, E_{745} = 138-141°.

Isopropyl-2 tétrahydropyranne $C_8H_{16}O$.

Liquide, E_{745} = 141° ; d_4^{25} = 0,858 ; n_D^{25} = 1,4308 ; R.M. Calc. 38,58 ; Obs. 38,47.

Analyse : $C_8H_{16}O$, Calc. % : C 74,94 ; H 12,58
Tr. 74,93 12,42.

Dégradation de l'acide tertiobutyl-5 pyromucique



18 g d'acide en solution dans 360 ml d'eau et 36 g de potasse sont oxydés par 70 g de permanganate de potassium en solution dans 1200 ml d'eau. Le mélange oxydant est coulé en 5 heures à froid. Après avoir détruit l'excès de permanganate, on filtre le bioxyde de manganèse, puis on concentre la solution alcaline. L'acide obtenu est libéré par acidification à pH = 3-4, repris à l'éther, puis séché sur sulfate de sodium. On obtient 4 g de produit de 71 à 73° sous 13 mm. Cet acide est très impur comme le montrent l'analyse chromatographique et le dosage des éléments. Abandonné au réfrigérateur, il laisse déposer des cristaux blancs qui fondent à 34° après recristallisation dans un mélange eau-alcool. (L'acide triméthylacétique fond à 35°) (89). Traité par le chlorure de thionyle, puis par l'aniline, il fournit un anilide cristallisé.

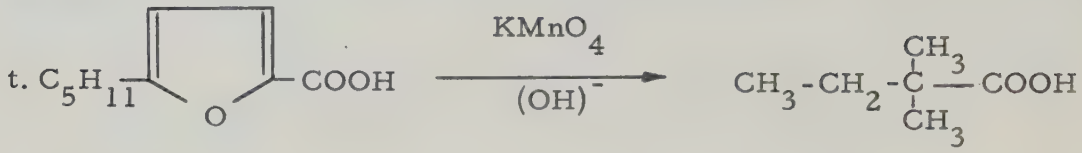
Anilide de l'acide diméthyl-2,2 propionique $C_{11}H_{15}ON$

Cristaux blancs, F = 128° (eau- alcool, tube scellé).

Analyse : $C_{11}H_{15}ON$, Calc. % : N 7,90 ; Tr. 7,95.

Un autre échantillon, préparé à partir d'un acide de structure connue, fond à 130° et leur mélange fond à 130°.

Dégradation de l'acide tertioamyl-5 pyromucique



Dans les mêmes conditions, l'oxydation de 13 g d'acide par 50 g de permanganate de potassium permet d'isoler 6, 6 g d'un acide bouillant entre 88, 5° et 91° sous 13, 5 mm. ANSCHUTZ et RAUFF (88) notent pour l'acide diméthyl-2, 2 butyrique E_{13} = 85°. Nous en avons fait l'anilide par l'intermédiaire du chlorure d'acide.

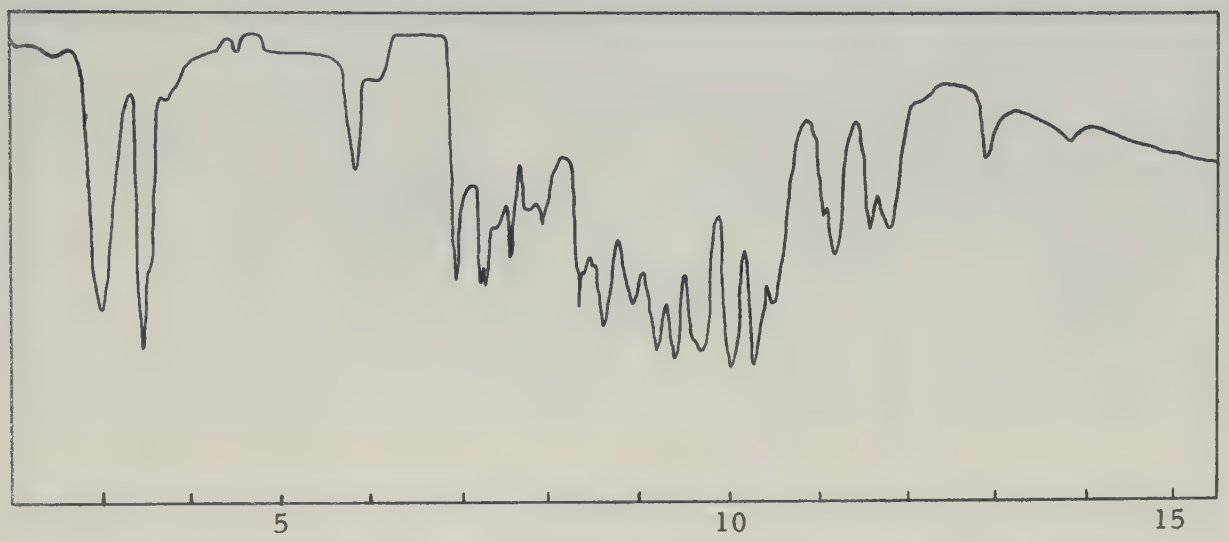
Anilide du diméthyl-2, 2 butanoïque - $C_{12}H_{17}ON$

Cristaux blancs, F = 90° (eau-alcool, tube scellé).

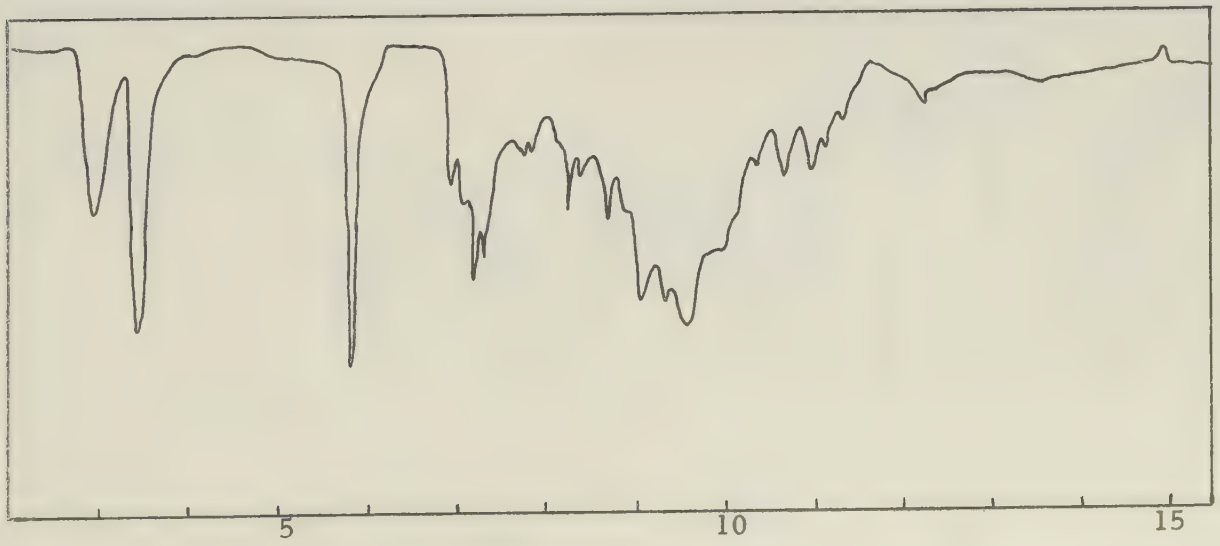
HOMMELEN (87) indique pour ce corps : F = 91,4° .

Analyse : $C_{12}H_{17}ON$, Calc. % : N 7, 32, Tr. 7, 60.

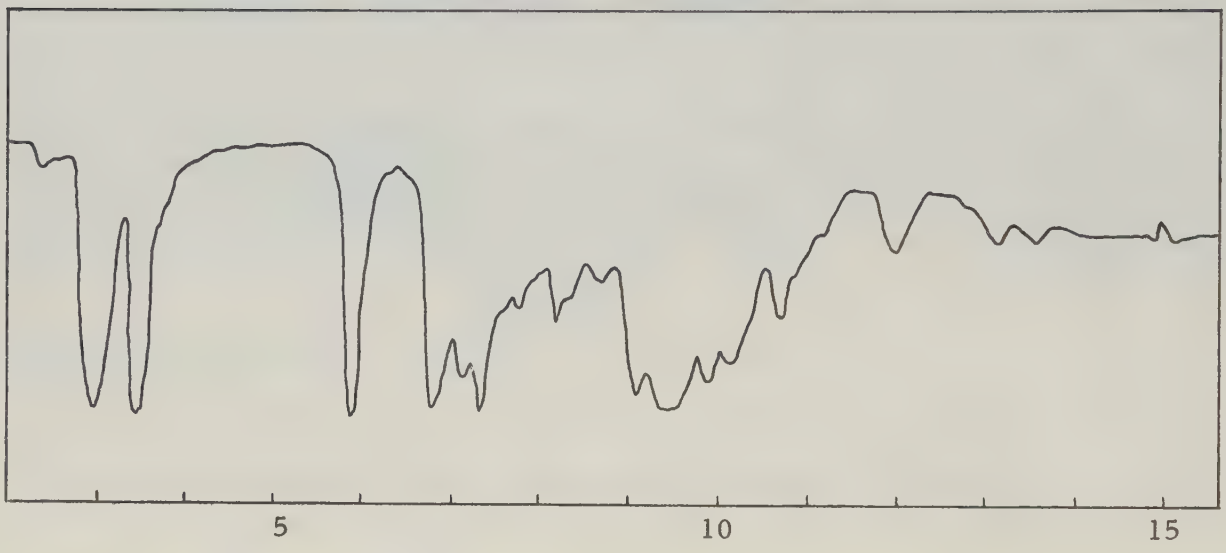
Méthyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne.



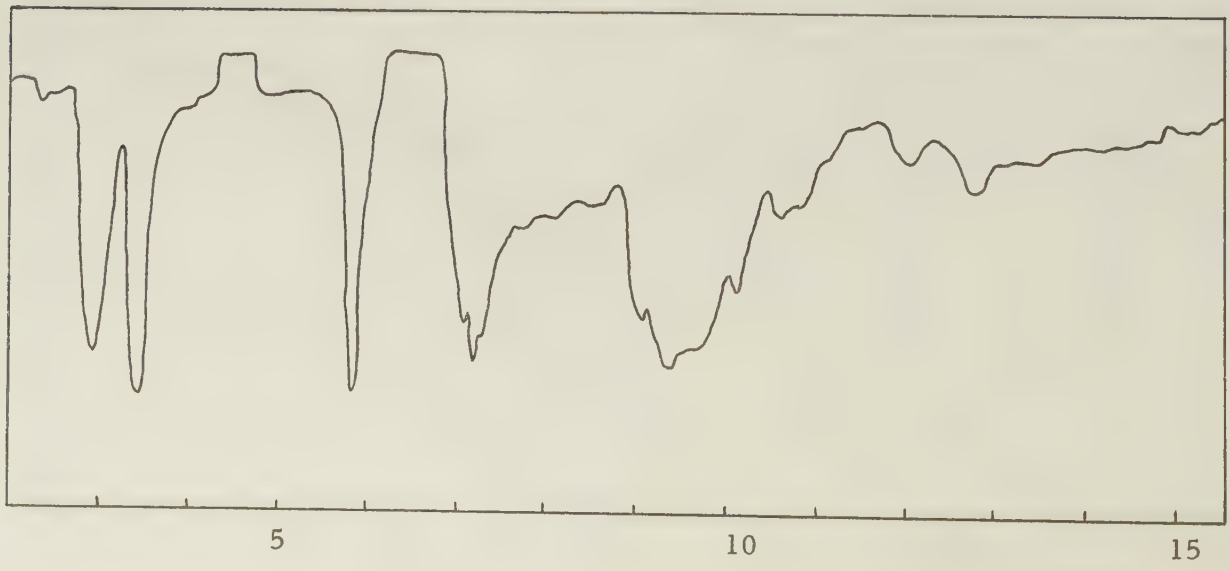
Isopropyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne.



Tertiobutyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne.

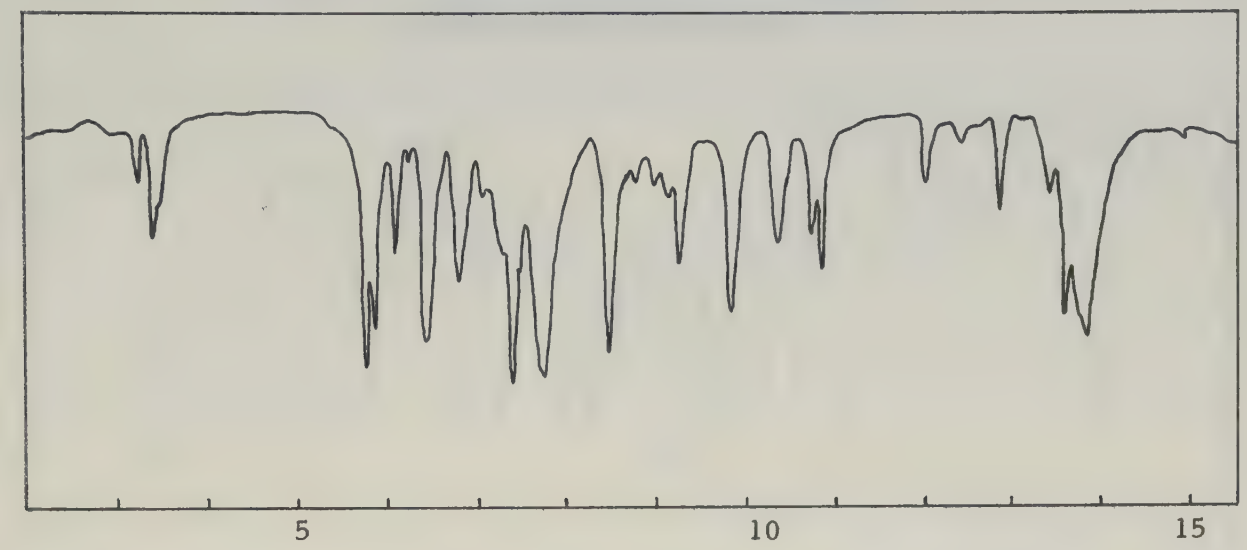


Tertioamyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne.



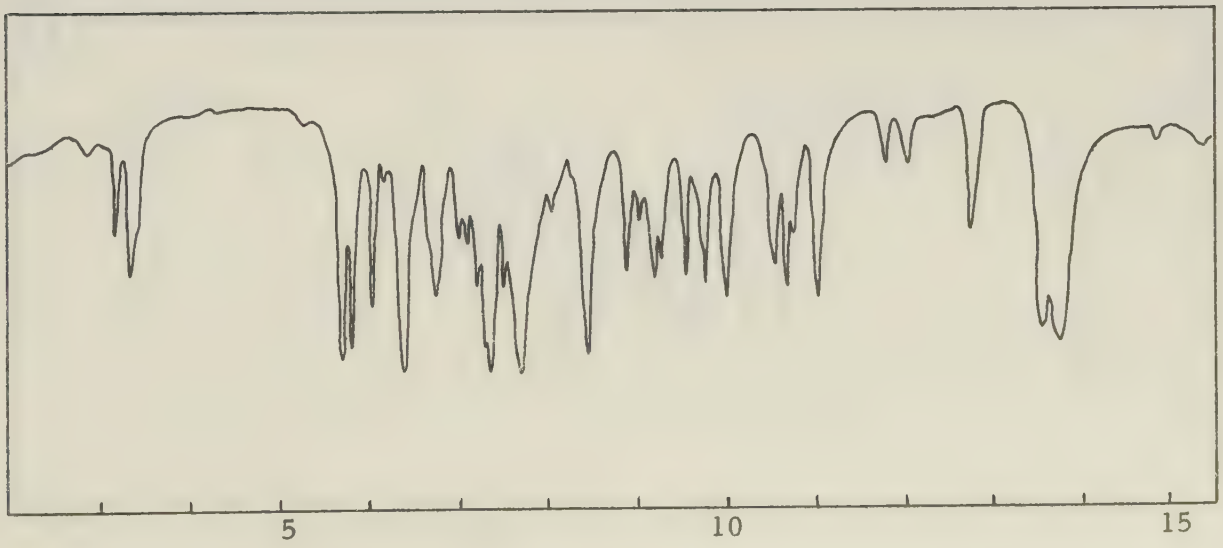
Ester dinitro-3,5 benzoïque

de l'isopropyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne.



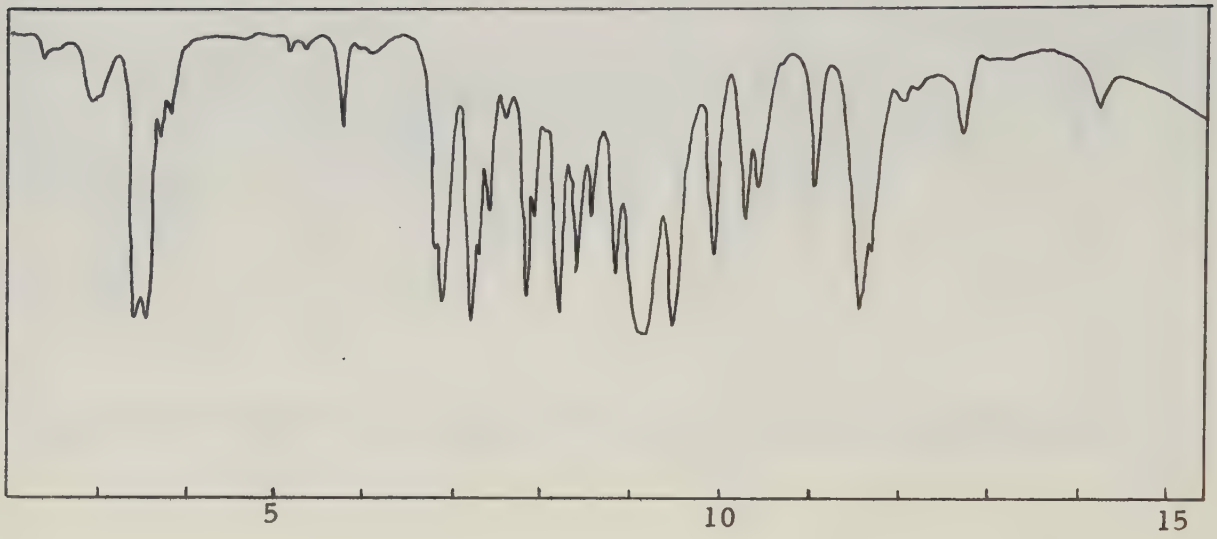
Ester dinitro-3,5 benzoïque

du tertiobutyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne.

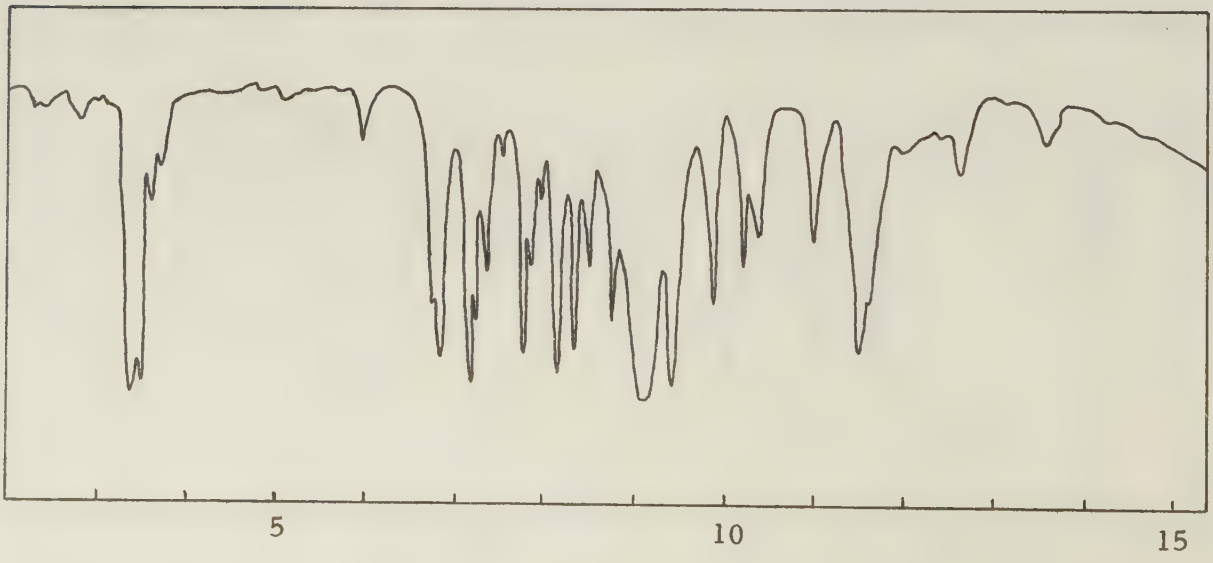


Méthyl-2 tétrahydropyranne

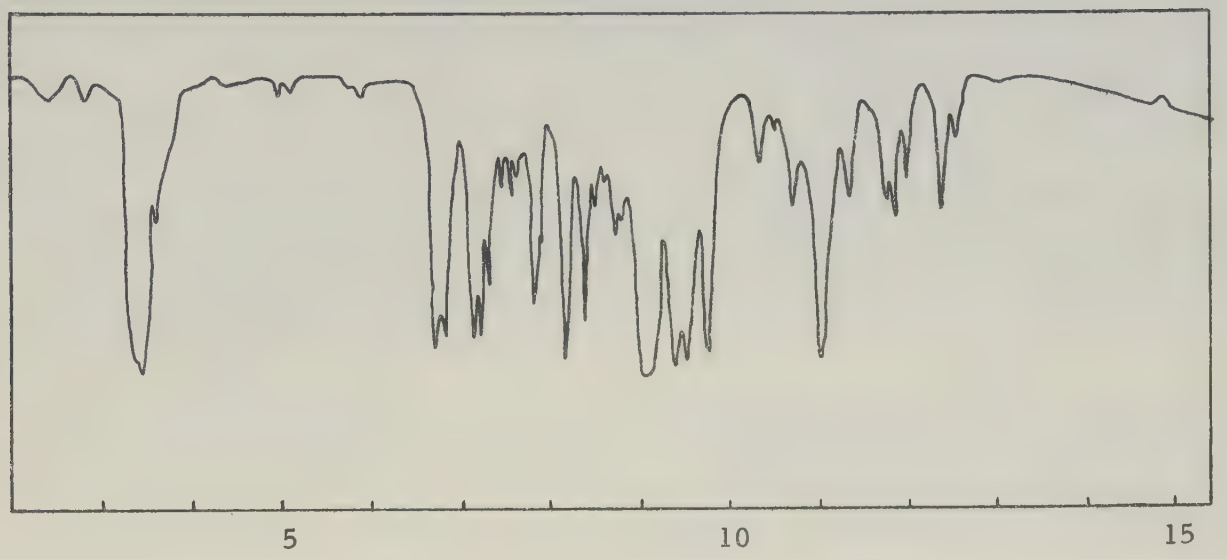
obtenu par hydrogénation.



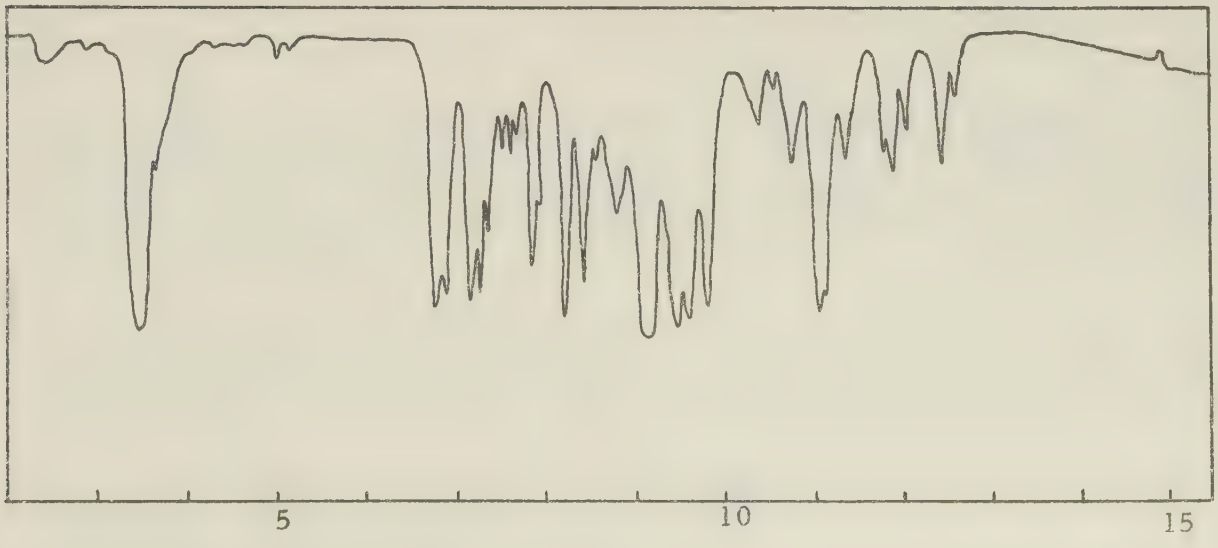
Méthyl-2 tétrahydropyranne de synthèse.



Isopropyl-2 tétrahydropyranne
obtenu par hydrogénation.



Isopropyl-2 tétrahydropyranne de synthèse.



CONCLUSION.

Dans la première partie de ce travail, nous avons montré que le tétrahydrofurfural possède les propriétés d'un aldéhyde aliphatique. Réagissant sur lui-même, il fournit un aldol que nous avons pu isoler et caractériser. Il semble cependant qu'on ne puisse admettre la formation de cet aldol, lors du vieillissement de l'aldéhyde.

La condensation avec les cétones aliphatiques conduit normalement à des β-cétols, puis à des cétones α-éthyléniques que nous avons hydrogénées en alcools secondaires. L'aldolisation simultanée du tétrahydrofurfural gêne la séparation des produits de la réaction et constitue un obstacle à certaines condensations.

L'ouverture de l'hétérocycle des tétrahydrofuryl-1 alcoyl-2 butanols-3 par l'anhydride acétique nous a permis de vérifier que l'introduction d'un radical sur la chaîne latérale favorise la formation de diesters acétiques éthyléniques en même temps que les esters acétiques de triols-1, 4, 7.

Nous avons ensuite mis au point la préparation de quelques alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols en appliquant en particulier la méthode de Friedel et Crafts à l'alcoylation du pyromucate de méthyle. Les divers résultats enregistrés nous permettent de confirmer le caractère super-aromatique du cycle furannique.

La réaction anormale observée lors de la préparation du tertioamyl-5 pyromucate de méthyle nous a conduit à faire un large emploi des techniques de distillation fine et d'analyse chromatographique en phase gazeuse.

Nous avons vérifié que la déshydratation catalytique des alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols conduit bien aux alcoyl-2 dihydro-2, 3 γ-pyrannes, montrant ainsi que l'agrandissement de cycle de l'alcool tétrahydrofurfurylique est généralisable à ses homologues.

Notre travail a été complété par l'étude de quelques propriétés chimiques des alcoyl-2 dihydro-2,3 γ-pyrannes. Ceux-ci donnent en particulier des - hydroxyaldéhydes en équilibre avec leur forme semiacétalique, susceptibles de s'additionner sur les dihydropyrannes dont ils dérivent.

Malgré une réactivité parfois inférieure, les propriétés des alcoyl-dihydropyrannes obtenus sont comparables à celles du dihydropyranne ordinaire, ce qui confirme le caractère général de l'agrandissement de cycle découvert par R. PAUL.

COMPOSES NOUVEAUX.

Indices et densités sont pris à 25°.
Les températures sont données sans correction de colonne émergente.
Les composés marqués (*) ont été partiellement décrits.

Noms des composés
ALCOOLS, POLYOLS
Diépoxy-1, 4-6, 9 méthylol-4 nonanol-5 Ester bis-paranitrobenzoïque
α-tétrahydrofuryl-1 butanediol-1, 3 Ester bis-paranitrobenzoïque
α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanediol-1, 3 Ester bis-paranitrobenzoïque
α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanol-3 Ester acétique
Octanediol-1, 7 Diester acétique
Octanetriol-1, 4, 7 Triester acétique
Méthyl-6 octanediol-1, 7 Diester acétique
Octène-3 (ou -4) diol-1, 7 Diester acétique
Méthyl-6 octène-3 (ou -4) diol-1, 7 Diester acétique
Méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol Ester dinitro-3, 5 benzoïque
Isopropyl-5 tétrahydrofurylcarbinol Ester dinitro-3, 5 benzoïque
Tertiobutyl-5 tétrahydrofurylcarbinol Ester dinitro-3, 5 benzoïque
Tertioamyl-5 tétrahydrofurylcarbinol Ester dinitro-3, 5 benzoïque
Isopropyl-5 furylcarbinol Ester dinitro-3, 5 benzoïque
Tertiobutyl-5 furylcarbinol Ester dinitro-3, 5 benzoïque
Tertioamyl-5 furylcarbinol Ester dinitro-3, 5 benzoïque

F	E	d_4^{25}	n_D^{25}	Page
	137°/2,5	1,180	1,4920	20
128°				
	100-101°/1	1,076	1,471	24
137°				24
	101-103°/1	1,066	1,4735	29
143°				29
	79,5-80°/3	0,973	1,4580	32
	120-122°/11	0,965	1,4420	39
	123°/2	0,942	1,4555	38
	101°/1,5	0,978	1,4318	38
	142-3°/1	1,046	1,4515	38
	131-3°/1	1,050	1,4402	37
	128°/3,5	0,953	1,4638	40
	110-110,5°/2	0,980	1,459	39
	99°/1	0,992	1,442	37
	114°-115°/2,5	0,990	1,4445	39
79°				48
	91,5-92,5°/14	0,963	1,4495	62
45-6°				62
	91-2°/11	0,952	1,4505	65
87-8°				65
	108-9°/13	0,955	1,4577	73
63°				
	97-97°5/12	1,010	1,4770	61
84°				61
	96,5-97°/11	0,983	1,474	64
91°				64
	116-117°/18	0,979	1,4765	72
66,5°				72

Noms des composés

ALDEHYDES et CETONES

Diépoxy-1, 4-6, 9 formyl-4 nonanol-5 *
Dinitro-2, 4 phénylhydrazone

α-tétrahydrofuryl-1 butanol-1 one-3 *
Semicarbazone

α-tétrahydrofuryl-1 butène-1 one-3 *
Semicarbazone

α-tétrahydrofuryl-1 butanone-3
Semicarbazone

α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butanol-1 one-3
Semicarbazone

α-tétrahydrofuryl-1 méthyl-2 butène-1 one-3
Semicarbazone

Tétrahydrofurfurylidèneacétophénone
Semicarbazido-semicarbazone

ACIDES et ESTERS

α-tétrahydrofuryl-3 propène-2 oïque
Ester méthylique
Anilide

α-tétrahydrofuryl-3 méthyl-2 propène-2 oïque
Anilide

Diisopropyl-4, 5 pyromucate de méthyle

Bis (α-furoïque)-2, 2 propane

Bis (α-furométhoxy)-2, 2 propane

Isopropyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle

Tertiobutyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle

Tertioamyl-5 tétrahydropyromucate de méthyle

HALOGENURE D'ALCOYLE

Tribromo-1, 4, 5 hexane

F	E	d_4^{25}	n_D^{25}	Page
	119°/2,5	1,182	1,4885	18
149°				18
	84°/1	1,098	1,4672	23
165°				23
	106-108°/12	1,020	1,480	24
151°				24
96°				27
	98°/3	1,071	1,4678	28
173°				28
	82°/3	1,022	1,4805	29
162°				29
	134-5°/2	1,101	1,554	33
202-3°				33
	128,5°/3	1,149	1,4906	26
	72°/2	1,074	1,4668	25
124°				26
	129-130°/2	1,125	1,4930	30
122-3°				30
	104°/4,5	0,996	1,481	58
241°				59
133-4°				59
	97-98°/16,5	1,003	1,437	62
	104-105°/17	0,990	1,441	65
	124°/20	0,991	1,448	73
	117°/5	1,935	1,545	13

Noms des composés

COMPOSES PYRANNIQUES

Méthyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne

Isopropyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne

Tertiobutyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne

Tertioamyl-2 dihydro-2,3 γ-pyranne

Isopropyl-2 tétrahydropyranne

Tertiobutyl-2 tétrahydropyranne

Tertioamyl-2 tétrahydropyranne

Tertiobutyl-6 n-butyl-2 tétrahydropyranne

Tertiobutyl-6 éthoxy-2 tétrahydropyranne

Tertioamyl-6 éthoxy-2 tétrahydropyranne

(Méthyl-6' α-tétrahydropyrannyloxy)-2 méthyl-6 tétrahydropyranne

(Isopropyl-6' α-tétrahydropyrannyloxy)-2 isopropyl-6 tétrahydropyranne

(Tertiobutyl-6' α-tétrahydropyrannyloxy)-2 tertiobutyl-6 tétrahydropyranne

δ -hydroxyaldéhydes

Méthyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne
Dinitro-2,4 phénylhydrazone

Isopropyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne
Ester dinitro-3,5 benzoïque

Tertiobutyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne
Ester dinitro-3,5 benzoïque

Tertioamyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne

F	E	d_4^{25}	n_D^{25}	Page
	106-7°/745	0,8935	1,4395	81
	81-2°/98	0,883	1,4477	81
	86-87°/88,5	0,877	1,4475	82
	101-101°5/69	0,884	1,4540	83
	142°/756	0,857	1,4308	95
	156-7°/750	0,857	1,4350	95
	102-103°5/71	0,880	1,4515	96
	103-104°/13	0,869	1,451	102
	79-80°/13	0,902	1,4358	101
	102-105°/17	0,912	1,4430	102
	123-125°/20	0,979	1,4425	97
	141-43°/4	0,9425	1,4515	98
	149-50°/3	0,930	1,452	100
100-1°				97
	124-25°/12	0,947	1,4462	98
68-9°				98
	100-102°/3	0,929	1,4440	99
70-71°				100
	115-116°/2,5	0,926	1,450	101

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1947, 14, 158.
2 - H. ADKINS, J. SEMB et L. M. BOLANDER, J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 1855.
3 - L. COVERT, R. CONNOR et H. ADKINS, J. amer. chem. Soc., 1932, 54, 1655.
4 - N. MINNE et H. ADKINS, J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 305.
5 - A. HINZ, G. MEYER et G. SCHUCKING, Ber., 1943, 76, 676.
6 - H. SCHEIBLER, F. SOTSCHECK et H. FRIESE, Ber., 1924, 57, 1443.
7 - H. GILMAN et G. WRIGHT, Iowa State College, J. Sci., 1929, 1, 35.
8 - H. GILMAN et G. WRIGHT, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1931, 50, 833.
9 - H. BURDICK et H. ADKINS, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 440.
10 - K. T. POTTS et R. ROBINSON, J. amer. chem. Soc., 1955, 2675.
11 - H. SAIKACHI, R. KIMURA et H. HOSHIDA, J. pharm. et chem., 1951, 23, 270
12 - H. PAILLARD et R. SZASZ, Helv. chim. Acta, 1943, 26, 1856.
13 - J. BREMNER, R. COATS, A. ROBERTSON et M. ALLAN, J. chem. Soc., 1949, S. 25.
14 - I. V. KAMENSKU et N. V. UNGUREAU, Zh. priklad. Khim., 1960, 33, 2121. Chem. Abstr., 1961, 3549.
15 - C. L. WILSON, J. chem. Soc., 1945, 52.
16 - H. BREDERECK, Ber., 1932, 65, 1836.
17 - V. GRIGNARD et N. ILIESCO, C. R. Acad. Sci., 1930, 190, 556.
18 - J. COLONGE et A. GIRANTET, C. R. Acad. Sci., 1961, 252, 2730.
19 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1937, 5, 846.
20 - V. GRIGNARD, Traité de Chimie Organique-Masson Paris, 1945, 18, 133.
21 - I. DUTT, Quart. J. chem. Soc., 1925, 1, 297 ; Chem. Abstr., 19, 2475.
22 - H. MIDORIKAWA, Bull. chem. Soc. Jap., 1953, 26, 460. Chem. Abstr., 49, 9607.
23 - S. KOSTANECKI et L. PODRAJANSKY, Ber., 1896, 29, 2248.
24 - R. KAUFMAN et A. ADAMS, J. amer. chem. Soc., 1923, 45, 3042.
25 - R. KAUFMAN et A. ADAMS, J. amer. chem. Soc., 1923, 45, 3029.
26 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1933, 53, 417.
27 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1939 [5] 6, 1166.
28 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1941, [5] 8 372.
29 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1947, 168.
30 - J. HAMONET, Ann. chim. Phys., 1928, 10, 5.

31 - N. HAWORTH et G. JONES, J. chem. Soc., 1944, 667.
32 - M. MAQUENNE, C. R. Acad. Sci., 1889, 109, 604.
33 - C. LENTH et R. DUPUIS, Ind. Engng. Chem., 1945, 37, 152.
34 - W. ZARTMANN et H. ADKINS, J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 4559.
35 - G. CLERC, Thèse Lyon 1954.
36 - J. COLONGE et .CUMET, Bull. Soc. chim., 1947, 14, 838.
37 - A. LAGIER, Thèse Lyon 1948.
38 - J. M. STRALEY, Iowa State Coll. J. Sci., 1936, 11, 115.
39 - H. GILMAN et R. BURTNER, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 909.
40 - H. GILMAN et O. CALLOWAY, J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 4197.
41 - T. REICHSTEIN, M. ROSENBERG et R. EBERHARDT, Helv. chim. Acta, 1935, 18, 721.
42 - H. GILMAN et J. TURK, J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 473.
43 - C. HURD et G. OLIVER, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 50.
44 - J. WILLARD et C. HAMILTON, J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 2370.
45 - C. PRICE et C. HUBER, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2136.
46 - C. PRICE, E. CHAPIN et M. RIEGER, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2227.
47 - C. PRICE, E. CHAPIN et A. GOLDMAN, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 1857.
48 - H. JORG, Ber., 1927, 60, 1466.
49 - A. SCHNEIDER, U. S. 2.742.512 et 2.742.513, Chem. Abstr., 51, 2029.
50 - V. IPATIEFF et A. GROSSE, Ind. Engn. Chem., 1936, 28, 461.
51 - V. GRIGNARD et R. STRATFORD, C. R. Acad. Sci., 1924, 178, 2149.
52 - A. GROSSE et V. IPATIEFF, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 2415.
53 - R. SMITH et C. RODDEN, J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 2353.
54 - R. PAUL, C. R. Acad. Sci., 1939, 208, 359.
55 - W. WILSON, Org. Synth. Coll. Vol., 276.
56 - G. GENNARI, Gazz. chim. ital., 1894, 24, 249.
57 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1933, [4] 53, 1492.
58 - P. RAMART et P. AMAGAT, Ann. Chim., 1927, 8, 263.
59 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1935, [5] 2, 745.
60 - A. DOUNCE, R. WARDLOW et R. CONNOR, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 2556.
61 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1938, [5], 5, 919.
62 - J. G. BREMNER et D. NIEL, US. 2.365.622, 1944 ; Chem. Abstr., 39, 4097.
63 - C. L. WILSON, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 3004.
64 - V. MARTELLO et S. CECCOTTI, Chim. e Ind., 1954, 36, 528.
65 - C. KLINE et J. TURKEWITCH, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 498.
66 - L. SCHNIEPP et H. GELLER, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1646.
67 - G. NOYORI et S. TAKIJORI, Japan 5527, Chem. Abstr., 52, 11.955.
68 - D. ANDRUS et J. JHONSON, Org. Synth., 23-90.
69 - J. COLONGE et P. CORBET, C. R. Acad. Sci., 1957, 245, 974.
70 - G. WOODS et D. KRAMER, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2246.
71 - W. PAHRAM et E. ANDERSON, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 4187.
72 - J. CANNON, J. Org. Chem., 1949, 14, 37.
73 - H. HENBEST, E. JONES et I. WALLS, J. chem. Soc., 1950, 3646.

74 - O. RIOBE, C.R. Acad. Sci., 1953, 236, 2073.
75 - R. JONES et M. MANN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 4048.
76 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1934, [5] 1, 1397.
77 - H. RHEINBOLD et H. ROLEFF, Ber., 1924, 57, 1921.
78 - V. GRIGNARD, Ann. chim. phys., 1901, 24, 468.
79 - A. TSCHITCHIBABINE et S. JELGASIN, Ber., 1914, 1843.
80 - P. CORBET, Thèse Ingénieur-docteur, Lyon 1959.
81 - R. SHERWOOD et W. SHORT, J. chem. Soc., 1931, 3340.
82 - C. HURD et J. L. ABERNETHY, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 1966.
83 - B. HELFERICH, Ber., 1919, 52, 1123 et 1800.
84 - R. GAUMONT, Thèse Ingénieur-docteur, Lyon 1958.
85 - B. HELFERICH, Ber., 1922, 55, 702.
86 - D. HURD et W. H. SAUNDERS, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5324.
87 - HOMMELEN, Bull. Soc. chim. Belge, 1933, 42, 245.
88 - R. ANSCHUTZ et G. RAUFF, Ann. Chem., 327, 210.
89 - S. PUNTAMBEKER et E. ZOELLNER, Org. Synth., Coll. Vol. 524.

TABLE DES MATIERES.

Page

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE.

Etude de quelques propriétés chimiques du tétrahydrofurfural.

CHAPITRE I - Préparation du tétrahydrofurfural 3

CHAPITRE II - Condensation du tétrahydrofurfural avec les composés organomagnésiens mixtes. 11

CHAPITRE III - Réactions d'aldolisation du tétrahydrofurfural

Réaction du tétrahydrofurfural sur lui-même :
- Partie théorique 15
- Partie expérimentale 17

Réaction du tétrahydrofurfural avec les cétones :
- Partie théorique 20
- Partie expérimentale. 22

CHAPITRE IV - Ouverture du cycle des α-tétrahydrofuryl-1 butanols-3
- Partie théorique 35
- Partie expérimentale. 37

DEUXIEME PARTIE.

Etude de la déshydratation catalytique de quelques alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols.

CHAPITRE I - Préparation des alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols
- Synthèse du méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol 45
- Application de la méthode de Friedel et Crafts à la préparation des alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols.

A - Généralités - Bibliographie 50

B - Condensation du bromure d'isopropyle avec le pyromucate de méthyle

- Partie théorique 53
- Partie expérimentale 57

C - Condensation du bromure de tertiobutyle avec le pyromucate de méthyle

- Partie théorique 63
- Partie expérimentale 63

D - Condensation du chlorure de tertioamyle avec le pyromucate de méthyle

- Partie théorique 66
- Partie expérimentale 69

CHAPITRE II - Déshydratation catalytique des alcoyl-5 tétrahydro-furylcarbinols

Généralités - Bibliographie 75

- Partie théorique 78
- Partie expérimentale 79

CHAPITRE III - Etude des propriétés des alcoyl-2 dihydro-2, 3 γ-pyrannes et de leurs produits d'hydratation

- Partie théorique 86
- Partie expérimentale 94

Spectres. 105

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE 120

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté

"CONSTRUCTION ET CARACTERISTIQUES D'UNE COLONNE DE DISTILLATION A BANDE TOURNANTE".

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE - Président

R. GRANDMONTAGNE)
J. DREUX) Examinateurs
R. PAUL - Membre Invité.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 6 Février 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS.